

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

6532  
PCT/JP 2004/010082

08.7.2004	
REC'D 29 JUL 2004	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 7月23日

出願番号  
Application Number: 特願2003-200425  
[ST. 10/C]: [JP 2003-200425]

出願人  
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社

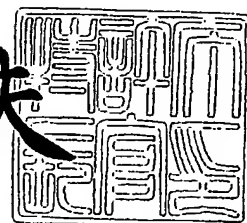
**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2004年 4月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3028041

【書類名】 特許願  
【整理番号】 DKT2657772  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H05B 33/14  
C09K 11/06 602

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 硯里 善幸

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 中田 安紀

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 北 弘志

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置及び表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記発光層と前記陰極との間にあり、前記発光層に隣接して正孔阻止層 1 を有し、

前記正孔阻止層 1 がリン光性化合物を含有し、該リン光性化合物の含有率が前記発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1～50%であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 前記正孔阻止層 1 と前記陰極との間にあり、前記正孔阻止層 1 に隣接して正孔阻止層 2 を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記正孔阻止層 1 に含有されるリン光性化合物が同一化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記正孔阻止層 1 に含有されるリン光性化合物とが、異なる化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記発光層と前記陽極との間にあり、前記発光層に隣接して電子阻止層 1 を有し、

前記電子阻止層 1 がリン光性化合物を含有し、該リン光性化合物の含有率が前記発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1～50%であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 前記電子阻止層 1 と前記陽極との間にあり、前記電子阻止層 1 に隣接して電子阻止層 2 を有することを特徴とする請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記電子阻止層 1 に含有されるリン光性化合物が同一化合物であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記電子阻止層 1 に含有されるリン光性化合物とが、異なる化合物であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、  
前記発光層と前記陰極との間にあり、前記発光層に隣接して正孔阻止層 1 を有し、  
前記発光層と前記陽極との間にあり、前記発光層に隣接して電子阻止層 1 を有し、  
前記正孔阻止層 1 がリン光性化合物を含有し、該リン光性化合物の含有率が前記発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1～50%であり、  
前記電子阻止層 1 がリン光性化合物を含有し、該リン光性化合物の含有率が前記発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1～50%であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】 前記正孔阻止層 1 と前記陰極との間にあり、前記正孔阻止層 1 に隣接して正孔阻止層 2 を有することを特徴とする請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】 前記電子阻止層 1 と前記陽極との間にあり、前記電子阻止層 1 に隣接して電子阻止層 2 を有することを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記正孔阻止層 1 に含有されるリン光性化合物が同一化合物であることを特徴とする請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 13】 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記正孔阻止層 1 に含有されるリン光性化合物とが、異なる化合物であることを特徴とする請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 14】 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記電子阻止層 1 に含有されるリン光性化合物が同一化合物であることを特徴とする請求項 9～12 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 15】 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記電子阻止層 1 に含有されるリン光性化合物とが、異なる化合物であることを特徴とする請求項 9～11、13 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 16】 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層と前記陰極との間にあり、前記発光層に隣接して正孔阻止層 1 を有し、前記正孔阻止層 1 が前記発光層のリン光発光の 0.1～50% のリン光発光を有するように、前記正孔阻止層 1 にリン光性化合物を含有させたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 17】 前記正孔阻止層 1 と前記陰極との間にあり、前記正孔阻止層 1 に隣接して正孔阻止層 2 を有することを特徴とする請求項 16 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 18】 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層と前記陽極との間にあり、前記発光層に隣接して電子阻止層 1 を有し、前記電子阻止層 1 が前記発光層のリン光発光の 0.1～50% のリン光発光を有するように、前記電子阻止層 1 にリン光性化合物を含有させたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 19】 前記電子阻止層 1 と前記陽極との間にあり、前記電子阻止層 1 に隣接して電子阻止層 2 を有することを特徴とする請求項 18 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 20】 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記発光層と前記陰極との間にあり、前記発光層に隣接して正孔阻止層 1 を有し

、

前記発光層と前記陽極との間にあり、前記発光層に隣接して電子阻止層 1 を有し

、

前記正孔阻止層 1 が前記発光層のリン光発光の 0.1～50% のリン光発光を有するように、前記正孔阻止層 1 にリン光性化合物を含有させ、

前記電子阻止層 1 が前記発光層のリン光発光の 0.1～50% のリン光発光を有するように、前記電子阻止層 1 にリン光性化合物を含有させたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 21】 前記正孔阻止層 1 と前記陰極との間にあり、前記正孔阻止層 1 に隣接して正孔阻止層 2 を有することを特徴とする請求項 20 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 22】 前記電子阻止層 1 と前記陽極との間にあり、前記電子阻止層 1 に隣接して電子阻止層 2 を有することを特徴とする請求項 20 又は 21 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 23】 白色に発光することを特徴とする請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 24】 請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。

【請求項 25】 請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする照明装置。

【請求項 26】 請求項 25 に記載の照明装置と、表示手段として液晶素子と、を備えたことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置、表示装置に関し、詳しくは長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置、及び表示装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子（以後、有機EL素子ともいう）が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

## 【0003】

一方、有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・りん光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、更に自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために、省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

## 【0004】

今後の実用化に向けた有機EL素子の開発としては、更に低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子が望まれているわけであり、例えば、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体又はトリススチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーピングし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成する技術（例えば、特許文献1参照。）が、また8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーピングした有機発光層を有する素子（例えば、特許文献2参照。）が、更に、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーピングした有機発光層を有する素子（例えば、特許文献3参照。）が報告されている。

## 【0005】

上記文献に開示されている技術では、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1：3であるため発光性励起種の生成確率が25%であることと、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し

量子効率 ( $\eta_{ext}$ ) の限界は 5% とされている。

#### 【0006】

ところが、プリンストン大より励起三重項からのりん光発光を用いる有機 EL 素子の報告 (例えば、非特許文献 1 参照。) がされて以来、室温でりん光を示す材料の研究 (例えば、非特許文献 2、特許文献 4 参照。) が活発になってきている。

#### 【0007】

励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が 100% となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が 4 倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ、照明用にも応用可能であり注目されている。

#### 【0008】

The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL '00、浜松) では、燐光性化合物についていくつかの報告がなされている。例えば、Ikai 等はホール輸送性の化合物を燐光性化合物のホストとして用いている。また、M. E. Thompson 等は、各種電子輸送性材料を燐光性化合物のホストに新規なイリジウム錯体をドーピングして用いている。さらに、Tsutsui 等は、正孔阻止層 (エキシトン阻止層) の導入により高い発光輝度を得ている。正孔阻止層としては、その他、パイオニア社により、ある種のアルミニウム錯体を使用する例、及び Appl. Phys. Lett., 79 巻、156 ページ (2001 年) において、Ikai 等は、ホールブロック層 (エキシトンブロック層) としてフッ素置換化合物を用いることにより、高効率な発光を達成している。

#### 【0009】

##### 【特許文献 1】

特許第 3093796 号明細書

#### 【0010】

##### 【特許文献 2】

特開昭 63-264692 号公報



【0011】

【特許文献3】

特開平3-255190号公報

【0012】

【特許文献4】

特開2000-21572号公報

【0013】

【非特許文献1】

M. A. Baldo et al., nature、395巻、  
151～154ページ（1998年）

【0014】

【非特許文献2】

M. A. Baldo et al., nature、403巻、  
17号、750-753ページ（2000年）

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、一般的に、蛍光発光素子に比してリン光素子は寿命が短く、リン光性化合物を発光材料として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は連続駆動時の耐久性に乏しい。

【0016】

これは、発光材料にリン光性化合物を用いた有機EL素子の高発光輝度、高発光効率を達成するために設けられた阻止層の劣化から生じている。

【0017】

即ち、例えば、発光層からの電子や正孔を阻止層で十分にブロックすることができず若干阻止層内に電子や正孔が注入されてしまい、これにより、阻止層が劣化して素子の寿命が短くなる。

【0018】

本発明は係る課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置および表示装置を提供すること

である。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は下記構成により達成された。

【0020】

(1) 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層と前記陰極との間にあり、前記発光層に隣接して正孔阻止層 1 を有し、前記正孔阻止層 1 がリン光性化合物を含有し、該リン光性化合物の含有率が前記発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1～50%であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0021】

(2) 前記正孔阻止層 1 と前記陰極との間にあり、前記正孔阻止層 1 に隣接して正孔阻止層 2 を有することを特徴とする (1) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0022】

(3) 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記正孔阻止層 1 に含有されるリン光性化合物が同一化合物であることを特徴とする (1) 又は (2) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0023】

(4) 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記正孔阻止層 1 に含有されるリン光性化合物とが、異なる化合物であることを特徴とする (1) 又は (2) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0024】

(5) 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層と前記陽極との間にあり、前記発光層に隣接して電子阻止層 1 を有し、前記電子阻止層 1 がリン光性化合物を含有し、該リン光性化合物の含有率が前記発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1～50%であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス

素子。

【0025】

(6) 前記電子阻止層 1 と前記陽極との間にあり、前記電子阻止層 1 に隣接して電子阻止層 2 を有することを特徴とする (5) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0026】

(7) 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記電子阻止層 1 に含有されるリン光性化合物が同一化合物であることを特徴とする (5) 又は (6) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0027】

(8) 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記電子阻止層 1 に含有されるリン光性化合物とが、異なる化合物であることを特徴とする (5) 又は (6) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0028】

(9) 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層と前記陰極との間にあり、前記発光層に隣接して正孔阻止層 1 を有し、前記発光層と前記陽極との間にあり、前記発光層に隣接して電子阻止層 1 を有し、前記正孔阻止層 1 がリン光性化合物を含有し、該リン光性化合物の含有率が前記発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1～50%であり、前記電子阻止層 1 がリン光性化合物を含有し、該リン光性化合物の含有率が前記発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1～50%であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0029】

(10) 前記正孔阻止層 1 と前記陰極との間にあり、前記正孔阻止層 1 に隣接して正孔阻止層 2 を有することを特徴とする (9) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0030】

(11) 前記電子阻止層 1 と前記陽極との間にあり、前記電子阻止層 1 に隣接して電子阻止層 2 を有することを特徴とする (9) 又は (10) に記載の有機

エレクトロルミネッセンス素子。

【0031】

(12) 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記正孔阻止層1に含有されるリン光性化合物が同一化合物であることを特徴とする(9)～(11)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0032】

(13) 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記正孔阻止層1に含有されるリン光性化合物とが、異なる化合物であることを特徴とする(9)～(11)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0033】

(14) 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記電子阻止層1に含有されるリン光性化合物が同一化合物であることを特徴とする(9)～(12)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0034】

(15) 前記発光層に含有されるリン光性化合物と、前記電子阻止層1に含有されるリン光性化合物とが、異なる化合物であることを特徴とする(9)～(11)、(13)のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0035】

(16) 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層と前記陰極との間にあり、前記発光層に隣接して正孔阻止層1を有し、前記正孔阻止層1が前記発光層のリン光発光の0.1～50%のリン光発光を有するように、前記正孔阻止層1にリン光性化合物を含有させたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0036】

(17) 前記正孔阻止層1と前記陰極との間にあり、前記正孔阻止層1に隣接して正孔阻止層2を有することを特徴とする(16)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0037】

(18) 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層と前記陽極との間にあり、前記発光層に隣接して電子阻止層 1 を有し、前記電子阻止層 1 が前記発光層のリン光発光の 0.1～50% のリン光発光を有するように、前記電子阻止層 1 にリン光性化合物を含有させたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0038】

(19) 前記電子阻止層 1 と前記陽極との間にあり、前記電子阻止層 1 に隣接して電子阻止層 2 を有することを特徴とする (18) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0039】

(20) 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層と前記陰極との間にあり、前記発光層に隣接して正孔阻止層 1 を有し、前記発光層と前記陽極との間にあり、前記発光層に隣接して電子阻止層 1 を有し、前記正孔阻止層 1 が前記発光層のリン光発光の 0.1～50% のリン光発光を有するように、前記正孔阻止層 1 にリン光性化合物を含有させ、前記電子阻止層 1 が前記発光層のリン光発光の 0.1～50% のリン光発光を有するように、前記電子阻止層 1 にリン光性化合物を含有させたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0040】

(21) 前記正孔阻止層 1 と前記陰極との間にあり、前記正孔阻止層 1 に隣接して正孔阻止層 2 を有することを特徴とする (20) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0041】

(22) 前記電子阻止層 1 と前記陽極との間にあり、前記電子阻止層 1 に隣接して電子阻止層 2 を有することを特徴とする (20) 又は (21) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0042】

(23) 白色に発光することを特徴とする (1) ～ (22) のいずれか 1 項

に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0043】

(24) (1) ~ (23) のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。

【0044】

(25) (1) ~ (23) のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする照明装置。

【0045】

(26) (25) に記載の照明装置と、表示手段として液晶素子と、を備えたことを特徴とする表示装置。

【0046】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、鋭意検討の結果、陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陰極との間に存在し発光層に隣接して正孔阻止層 1 を設け、この正孔阻止層 1 にリン光性化合物を含有させ、このとき正孔阻止層 1 のリン光性化合物の含有率が発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1 ~ 50 % となるようにすることにより、長寿命である有機 EL 素子とすることができることを見出した。

【0047】

即ち、本発明者等らは、正孔阻止層 1 に含有されるリン光性化合物の含有率を、発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1 ~ 50 % とすることにより、正孔阻止層 1 に注入されてしまった正孔を安定化させ、正孔阻止層 1 の劣化を抑えて、素子を長寿命化させることができることを見出した。

【0048】

また、本発明者等は、陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陽極との間に存在し発光層に隣接して電子阻止層 1 を設け、この電子阻止層 1 にリン光性化合物を含有させ、このとき電子阻止層 1 のリン光性化合物の含有率が発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1 ~ 50 % となるようにすることにより、長寿

命である有機EL素子とすることができることを見出した。

【0049】

即ち、本発明者等らは、電子阻止層1に含有されるリン光性化合物の含有率を、発光層のリン光性化合物の含有率の0.1～50%とすることにより、電子阻止層1に注入されてしまった電子を安定化させ、電子阻止層1の劣化を抑えて、素子を長寿命化させることができることを見出した。

【0050】

さらに、本発明者等は、陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陰極との間に存在し発光層に隣接して正孔阻止層1を設け、この正孔阻止層1にリン光性化合物を含有させ、このとき正孔阻止層1のリン光性化合物の含有率が発光層のリン光性化合物の含有率の0.1～50%となるようにし、さらに、発光層と陽極との間に存在し発光層に隣接して電子阻止層1を設け、この電子阻止層1にリン光性化合物を含有させ、このとき電子阻止層1のリン光性化合物の含有率が発光層のリン光性化合物の含有率の0.1～50%となるようにすることにより、より一層長寿命である有機EL素子とすることができることを見出した。

【0051】

正孔阻止層1には、発光層に含有されるリン光性化合物の含有率の1～20%の含有率となるようにリン光性化合物を含有させることがより好ましく、これにより、より一層長寿命である有機EL素子とすることができる。

【0052】

電子阻止層1には、発光層に含有されるリン光性化合物の含有率の1～20%の含有率となるようにリン光性化合物を含有させることがより好ましく、これにより、より一層長寿命である有機EL素子とすることができる。

【0053】

本発明においては、正孔阻止層1と陰極との間にあり、正孔阻止層1に隣接して正孔阻止層2を設けることが好ましい。これにより、より一層長寿命である有機EL素子とすることができる。

【0054】

本発明においては、電子阻止層 1 と陽極との間にあり、電子阻止層 1 に隣接して電子阻止層 2 を設けることが好ましい。これにより、より一層長寿命である有機 EL 素子とすることができる。

【0055】

本発明において正孔阻止層とは、正孔阻止材料を含有する層であり、発光層に電子を輸送しつつ発光層からの正孔の流出を阻止することで発光層での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0056】

正孔阻止材料は、発光層から移動してくる正孔を阻止する役割と、陰極の方向から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物である。

【0057】

正孔阻止材料に求められる物性としては発光層のイオン化ポテンシャル  $I_{p1}$ 、電子親和力  $E_{a1}$ 、正孔阻止層のイオン化ポテンシャル  $I_{p2}$ 、電子親和力  $E_{a2}$  とした場合、

$$I_{p2} - I_{p1} > E_{a2} - E_{a1}$$

であり、かつ、正孔阻止材料の励起 3 重項エネルギーは発光層の励起 3 重項よりも大きいものである。

【0058】

正孔阻止材料としては、スチリル化合物、トリアゾール誘導体、フェナントリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ボロン誘導体、カルバゾール誘導体、シロール誘導体、アルミニウム錯体などの錯体等が挙げられる。

【0059】

その他の正孔阻止材料として、特開 2003-31367 号、同 2003-31368 号、特許第 2721441 号等に記載の例示化合物が挙げられる。

【0060】

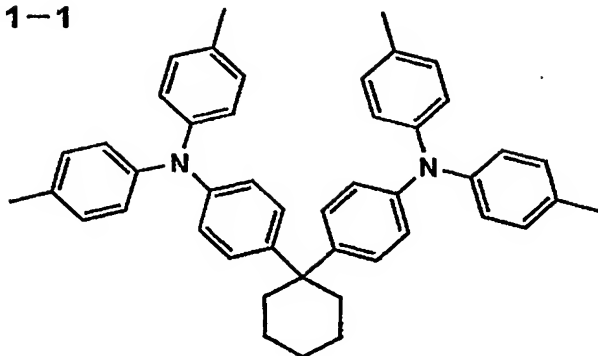
さらに、正孔阻止材料として下記に示す化合物等も挙げられる。

【0061】

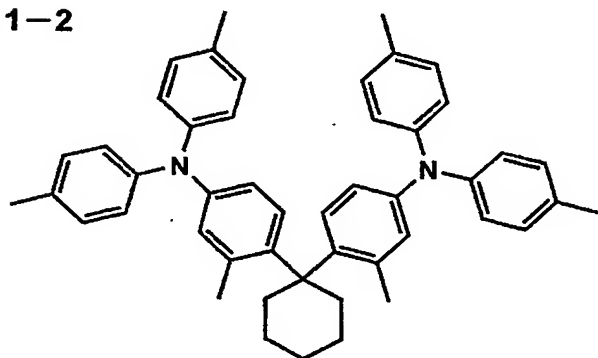


【化1】

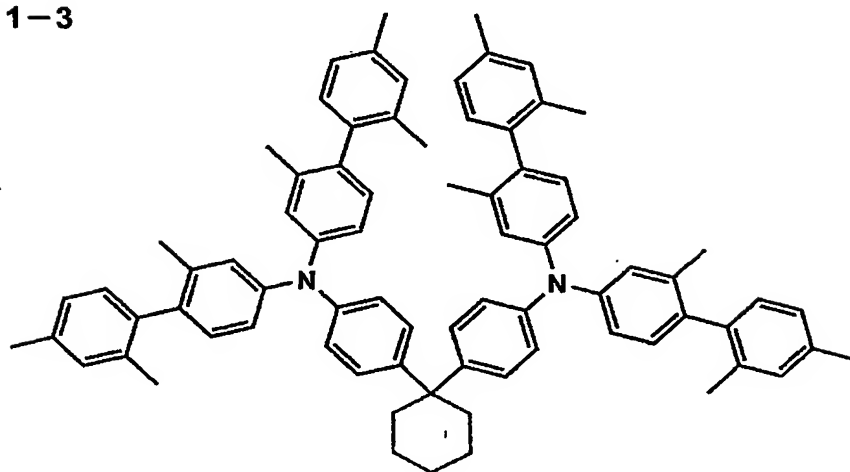
1-1



1-2



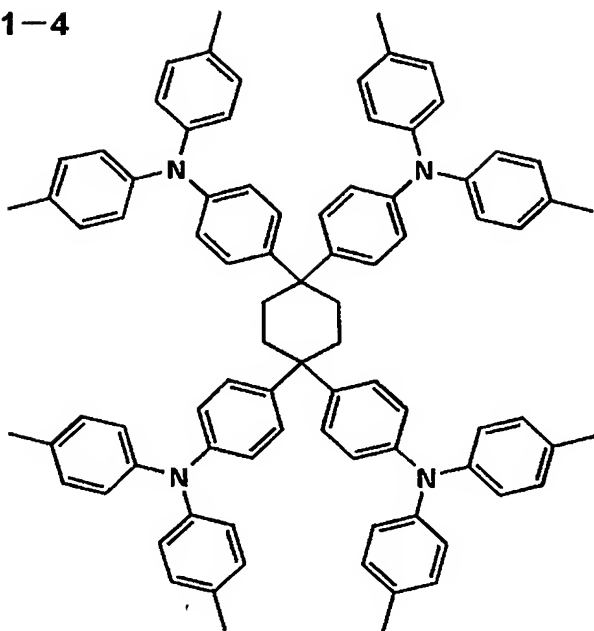
1-3



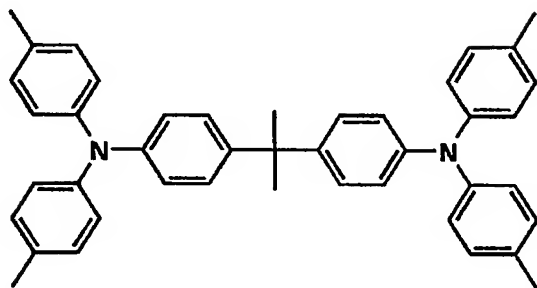
【0062】

【化 2】

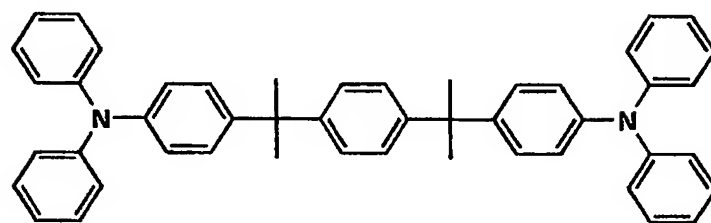
1-4



1-5



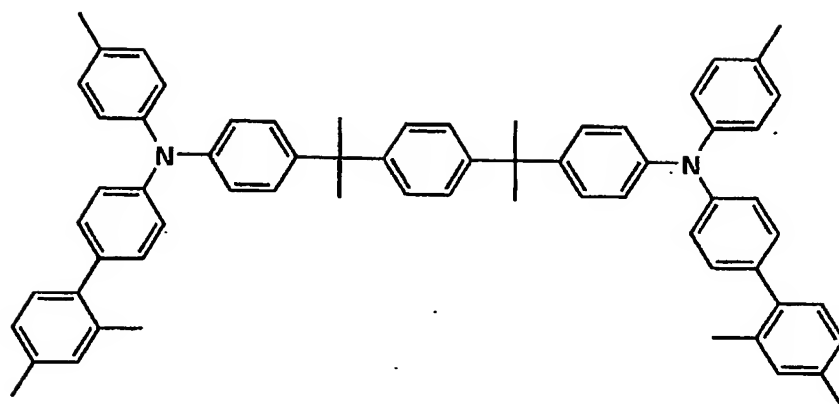
1-6



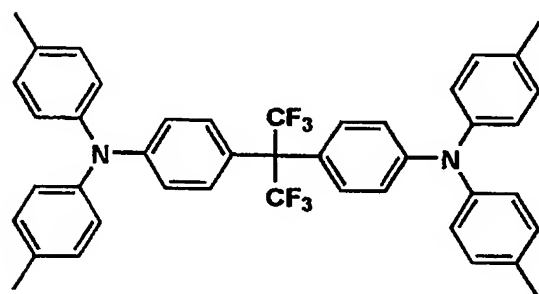
【0063】

【化 3】

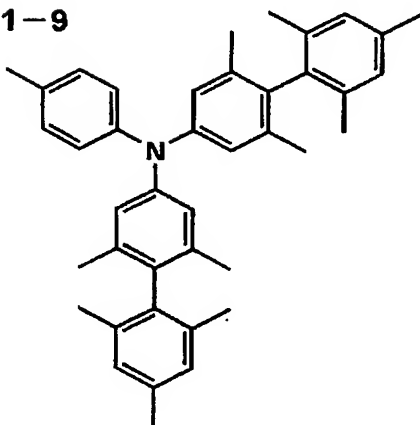
1-7



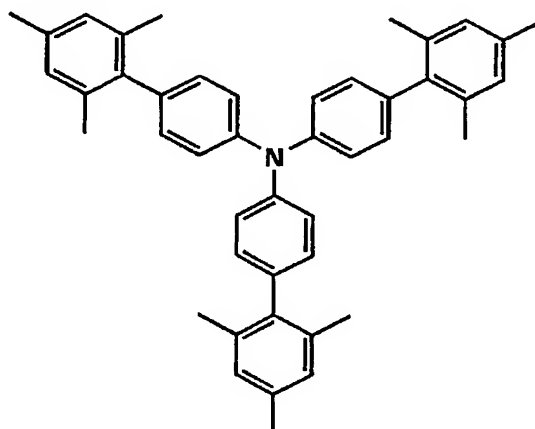
1-8



1-9



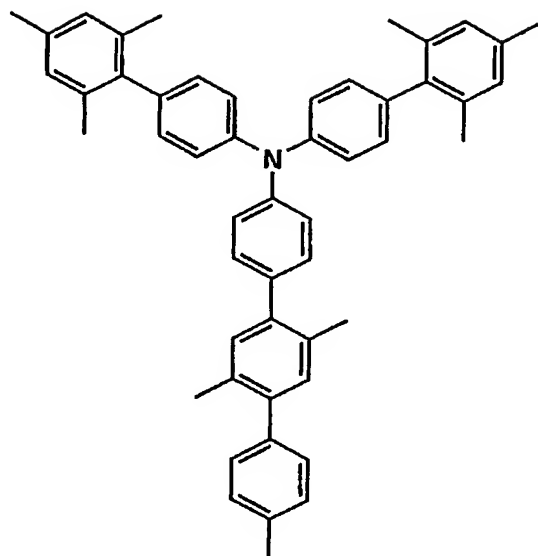
1-10



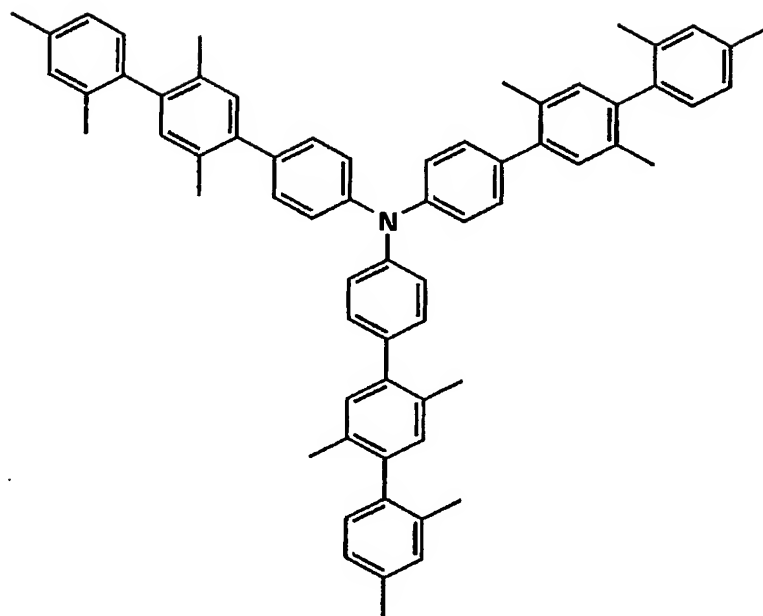
【0064】

【化 4】

1-11



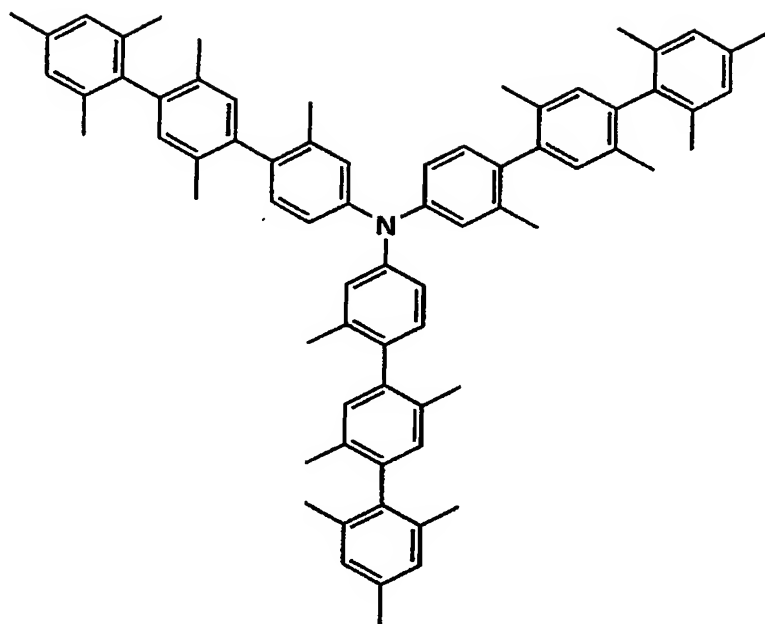
1-12



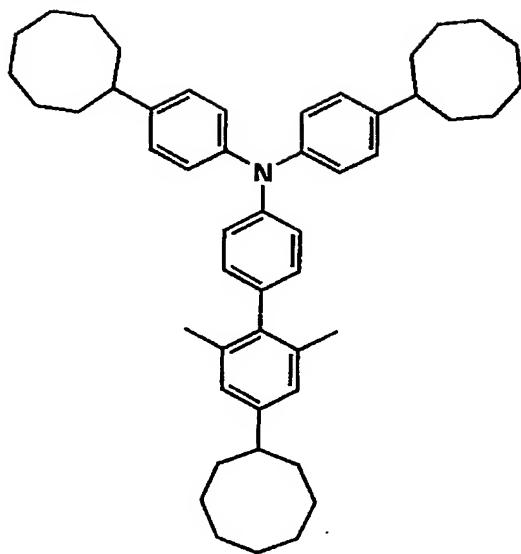
【0065】

【化5】

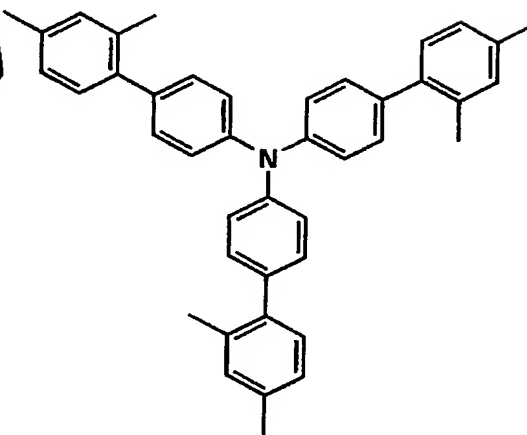
1-13



1-14



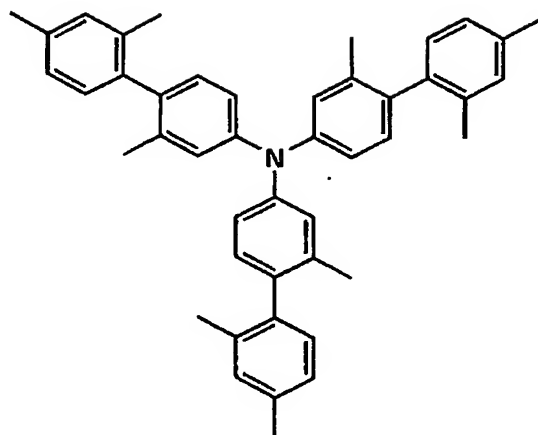
1-15



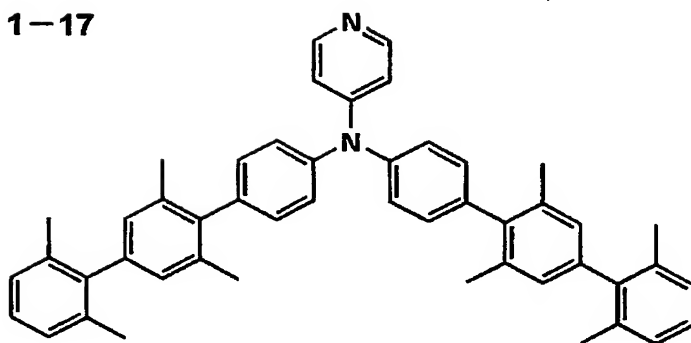
【0066】

【化 6】

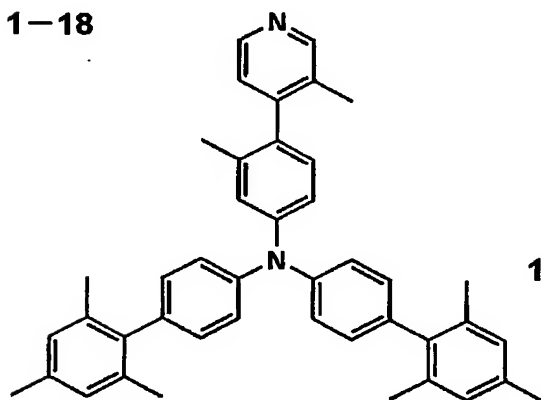
1-16



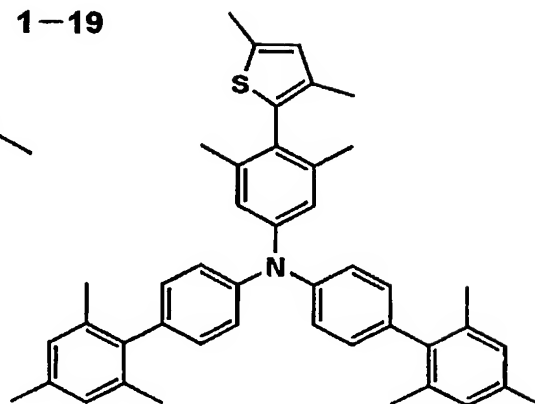
1-17



1-18



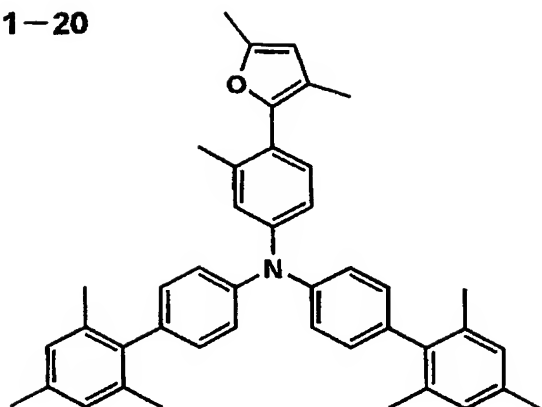
1-19



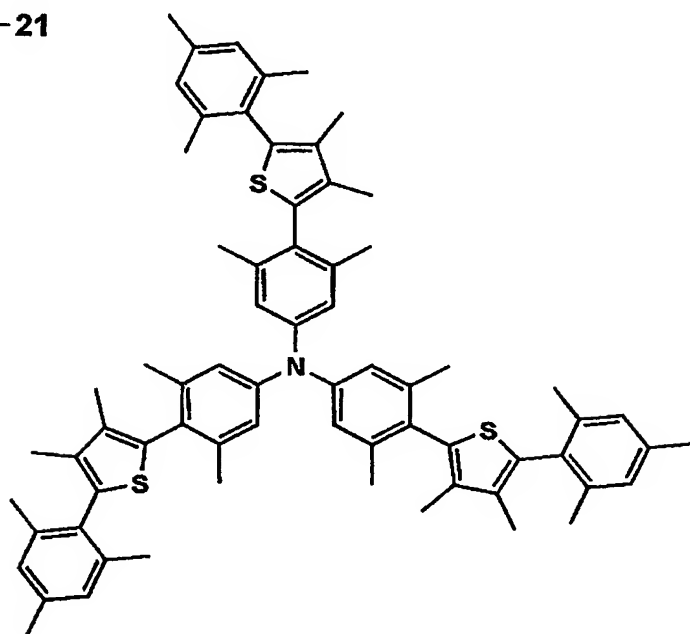
【0067】

【化7】

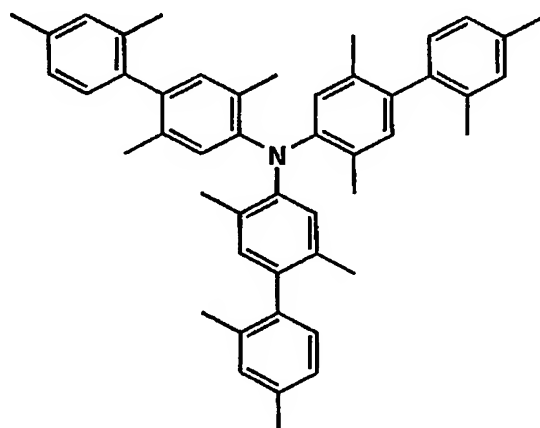
1-20



1-21



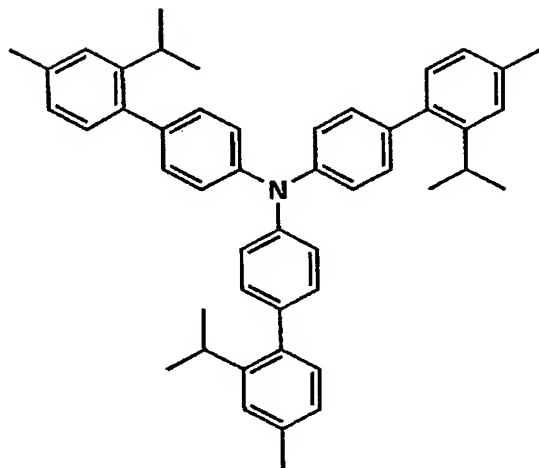
1-22



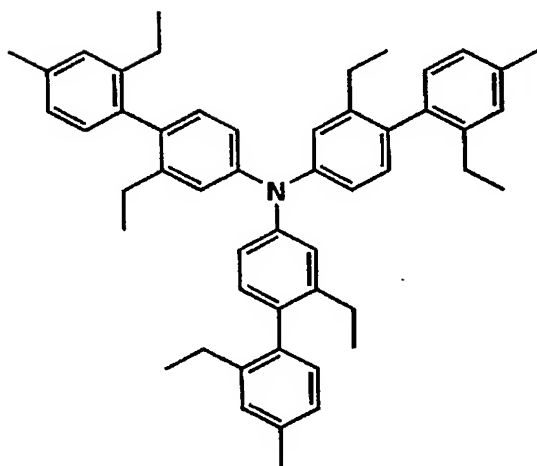
【0068】

【化 8】

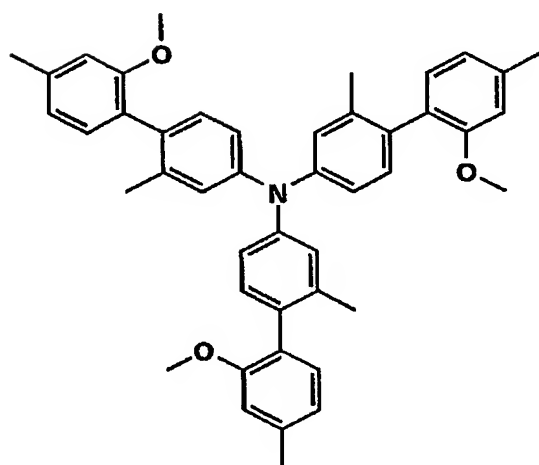
1-23



1-24



1-25

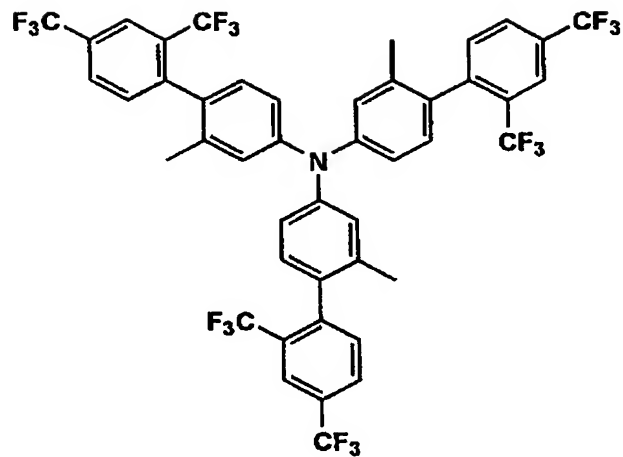


【0069】

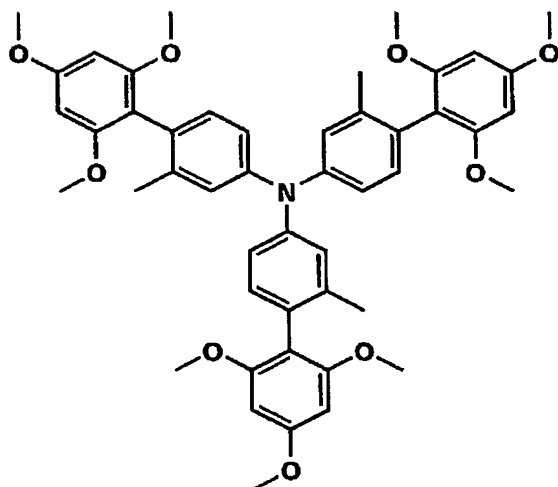


【化 9】

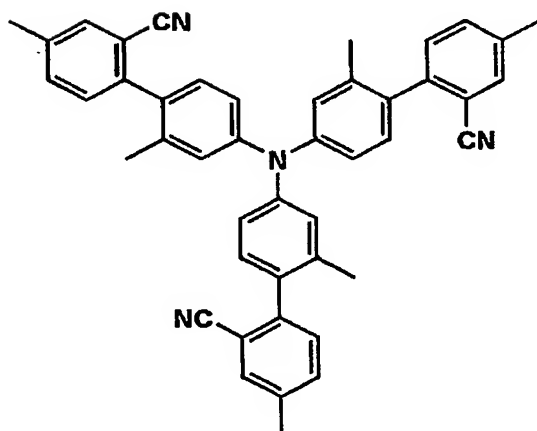
1-26



1-27



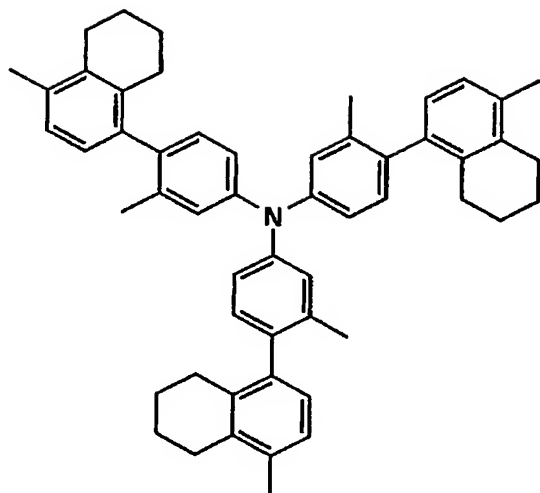
1-28



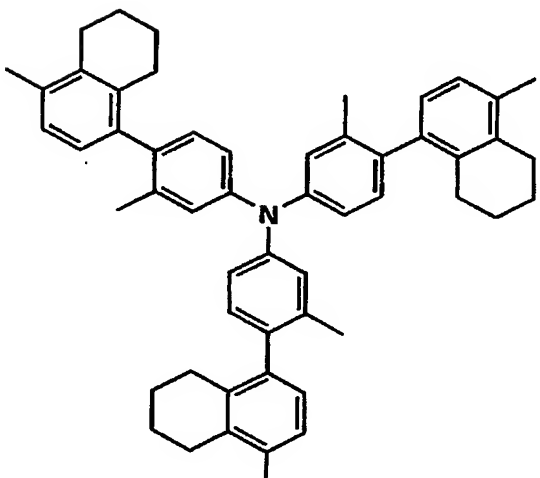
【0070】

【化10】

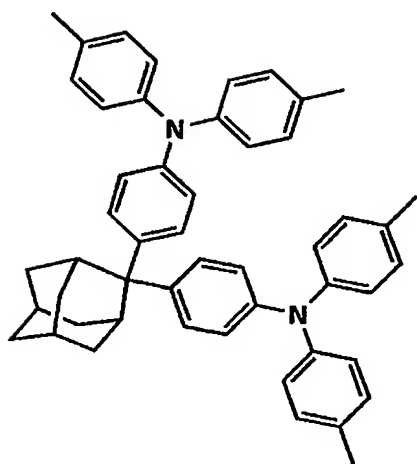
1-29



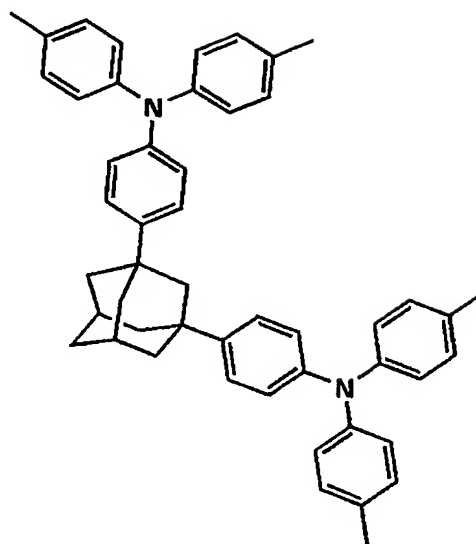
1-30



1-31



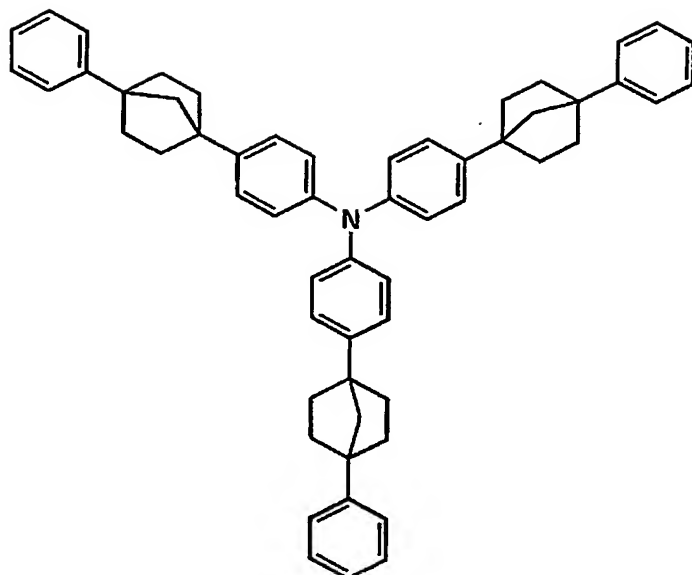
1-32



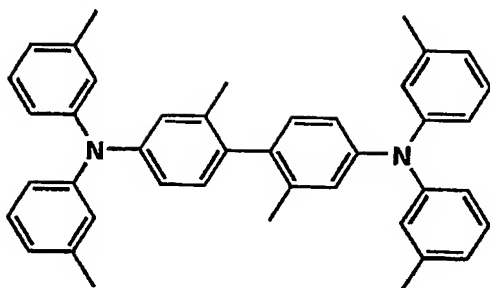
【0071】

【化 1 1】

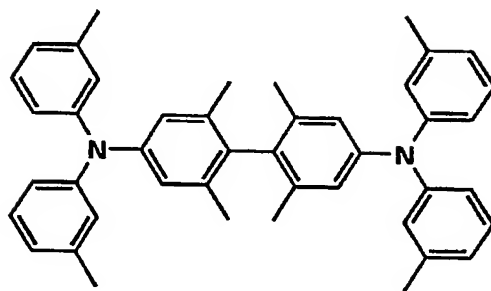
1-33



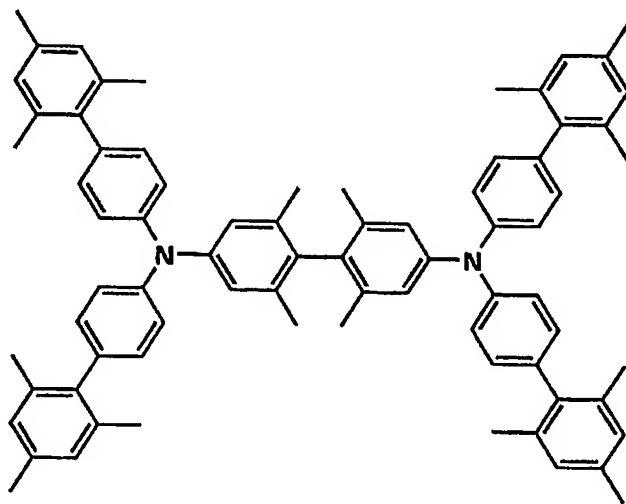
1-34



1-35



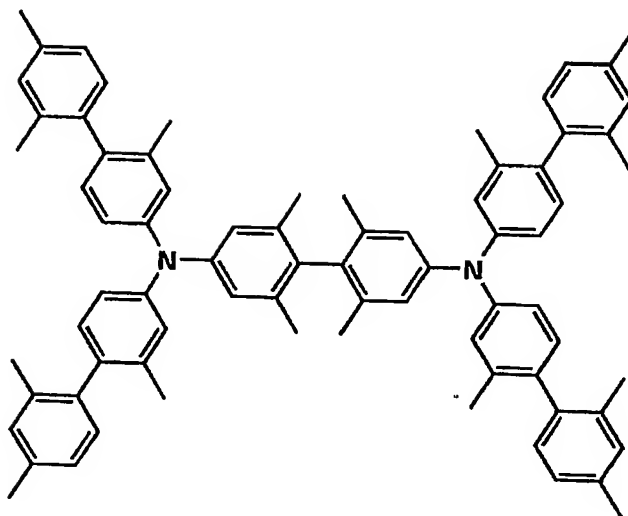
1-36



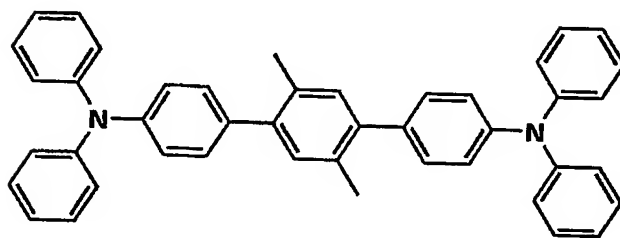
【0072】

【化 1 2】

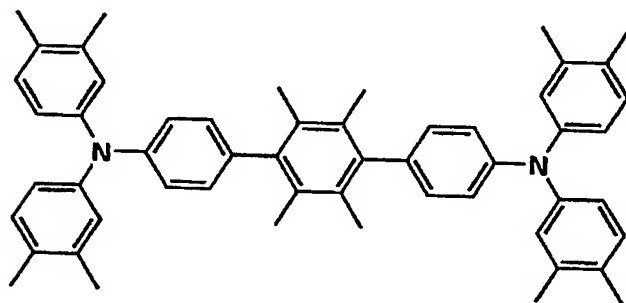
1-37



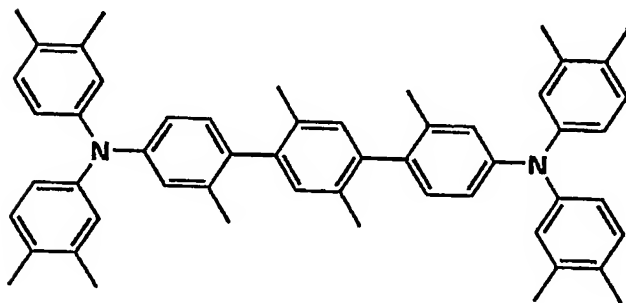
1-38



1-39



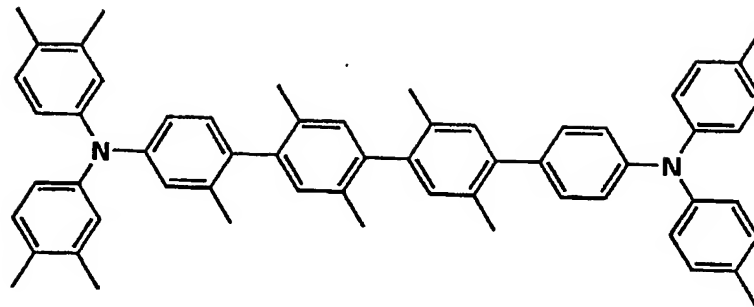
1-40



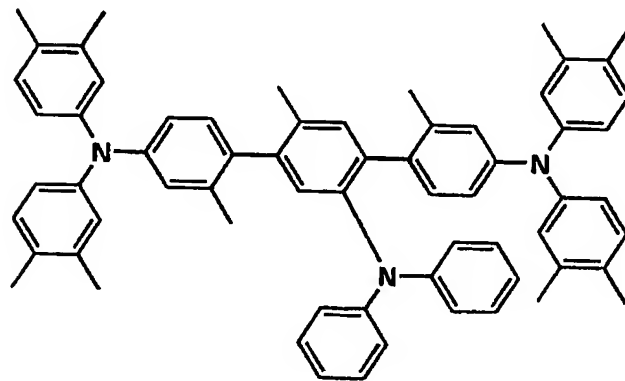
【0073】

【化 13】

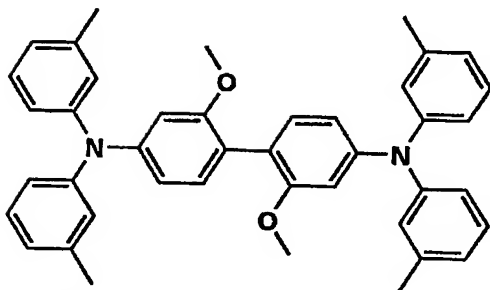
1-41



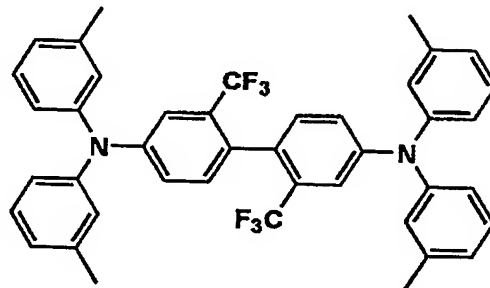
1-42



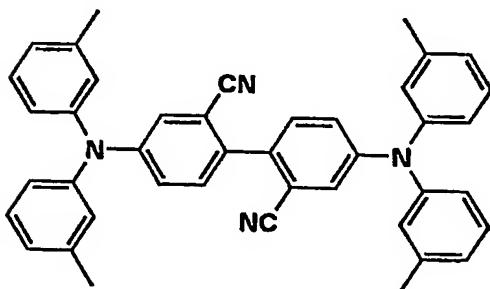
1-43



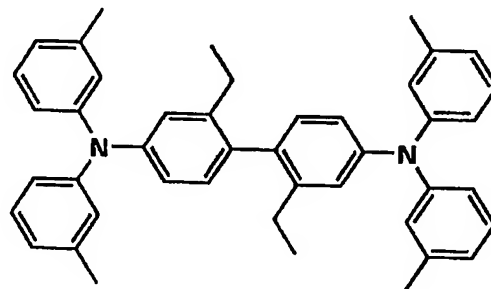
1-44



1-45



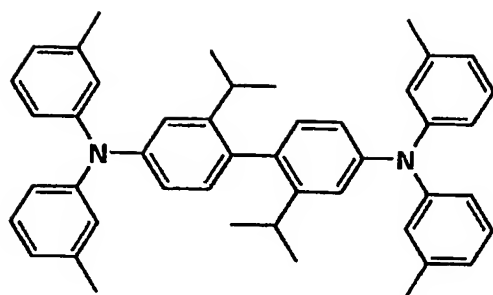
1-46



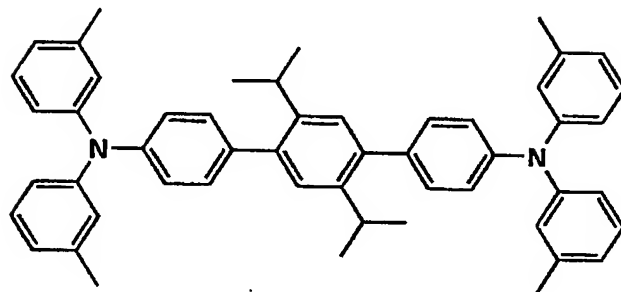
【0074】

【化 1 4】

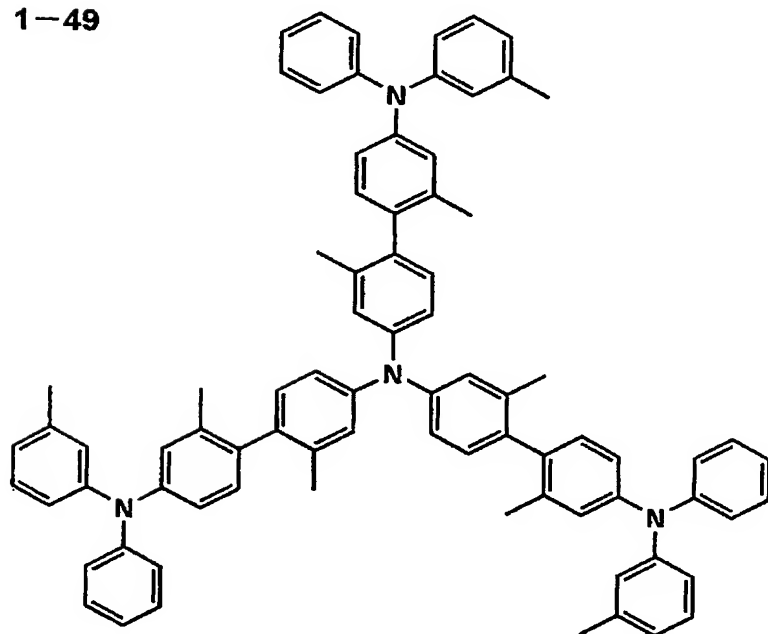
1-47



1-48



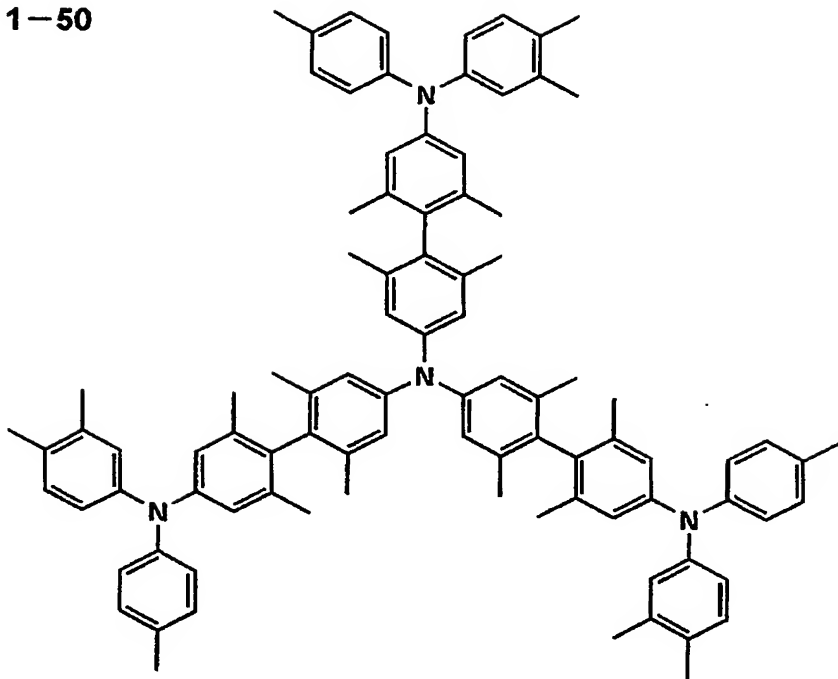
1-49



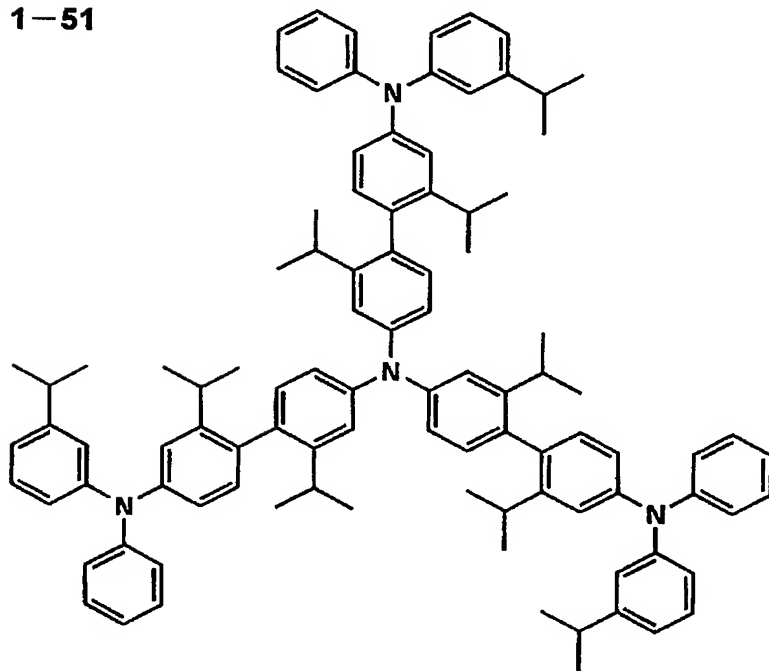
【0075】

【化15】

1-50



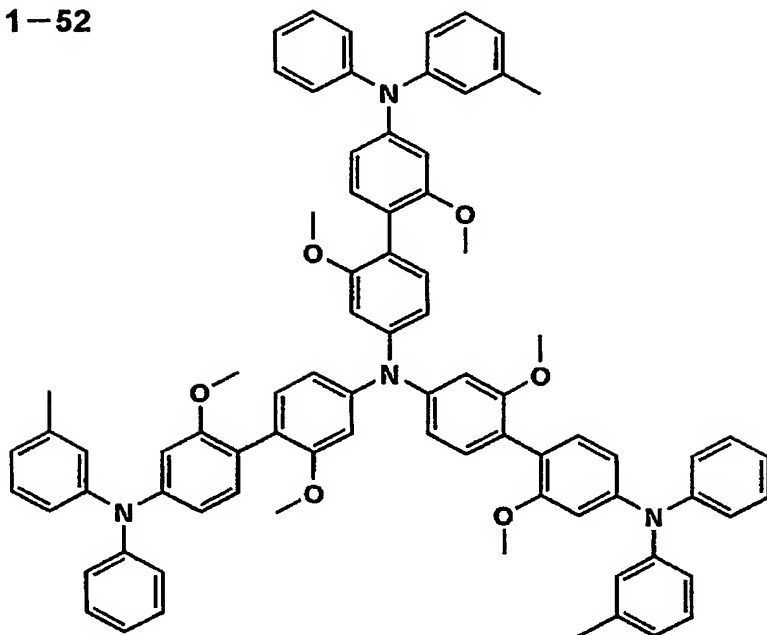
1-51



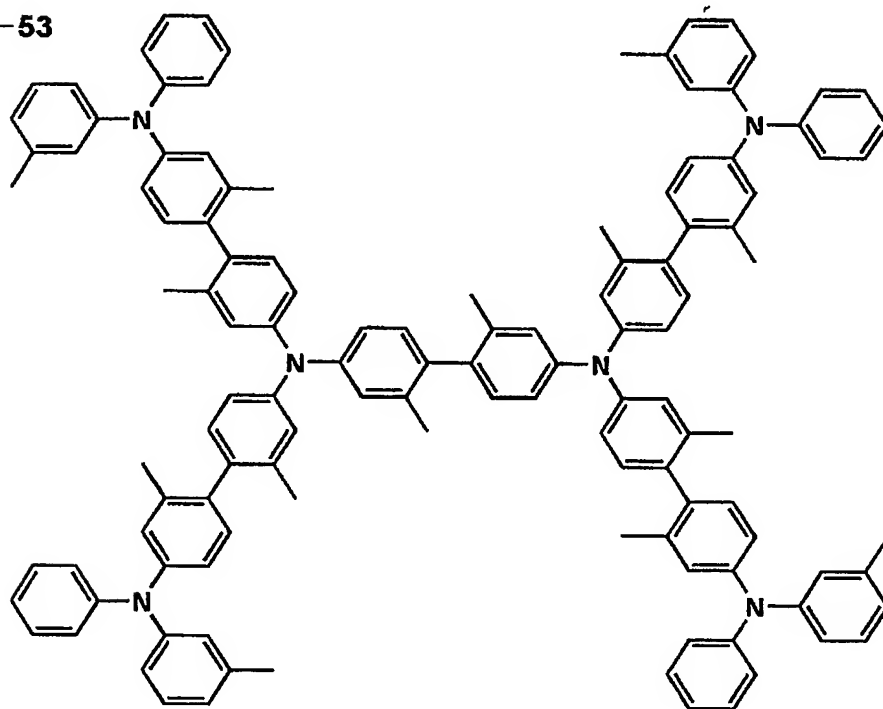
【0076】

【化 16】

1-52



1-53

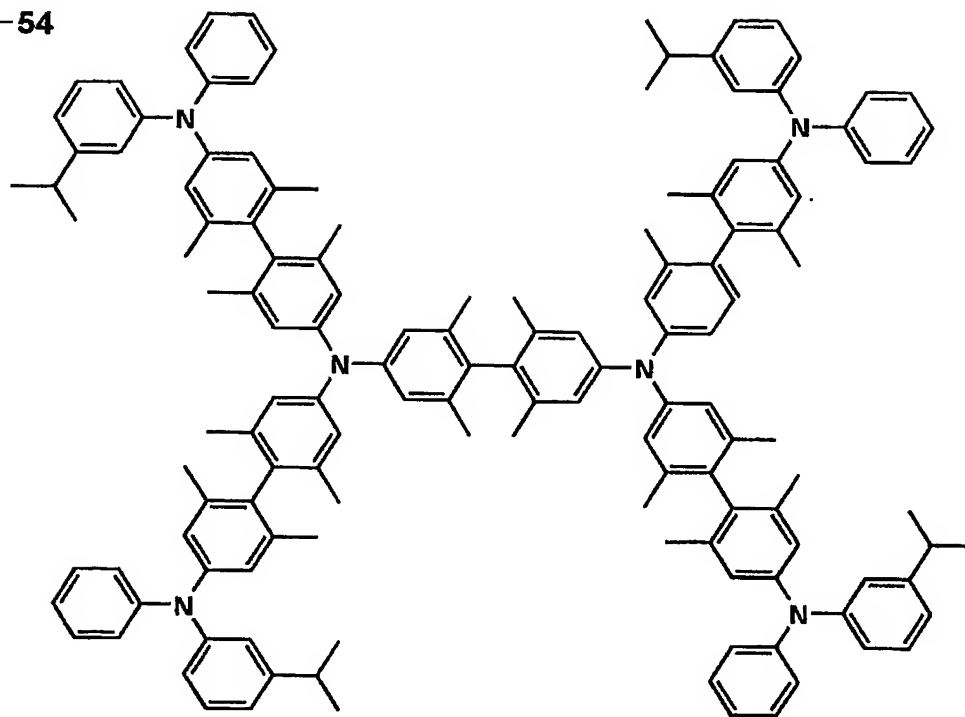


【0077】

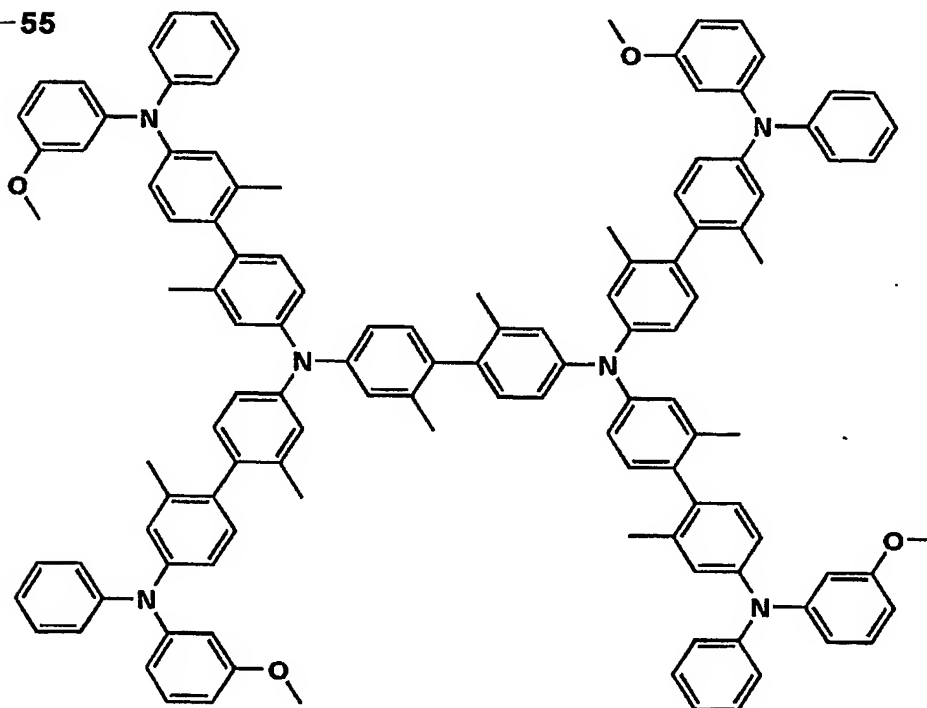


【化 17】

1-54



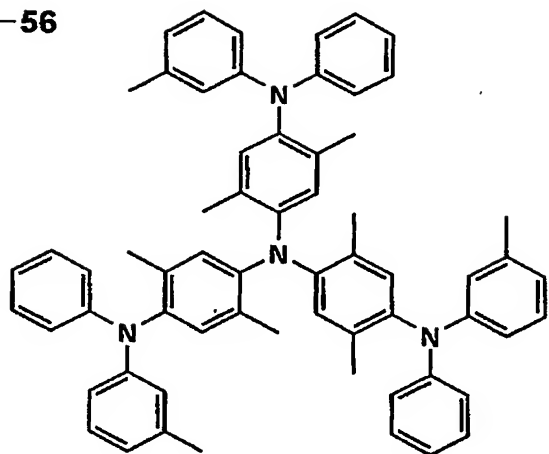
1-55



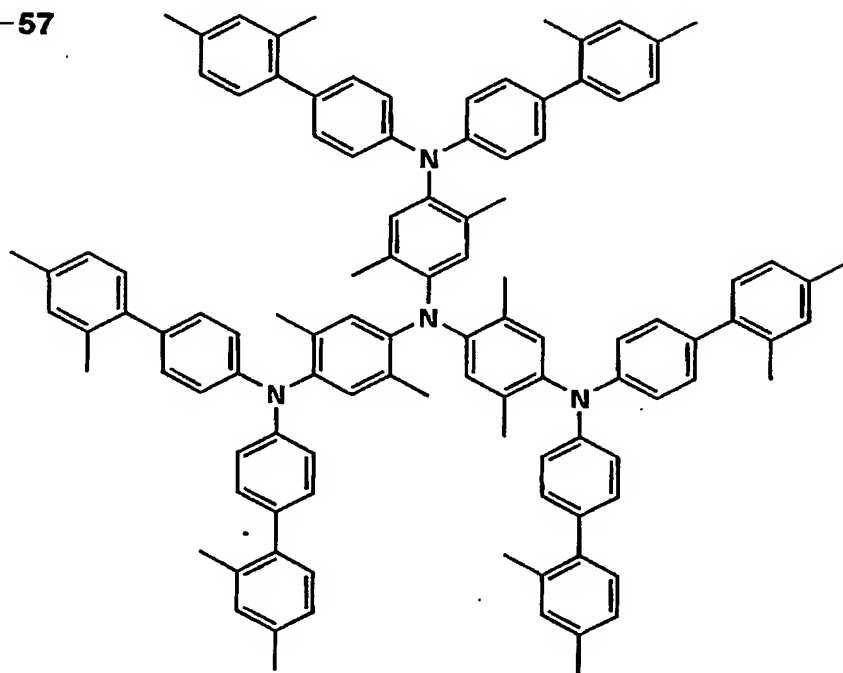
【0078】

【化18】

1-56



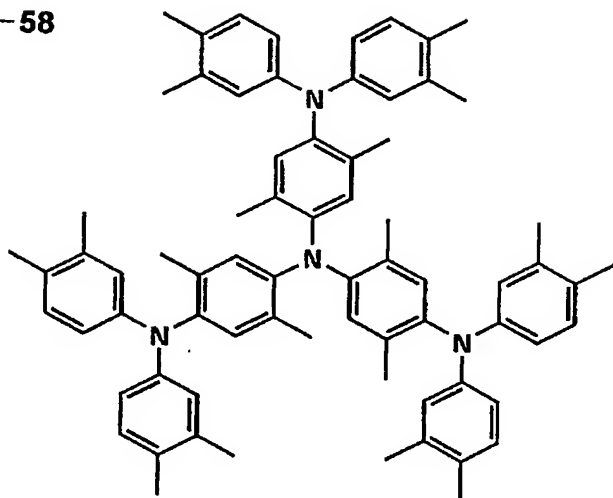
1-57



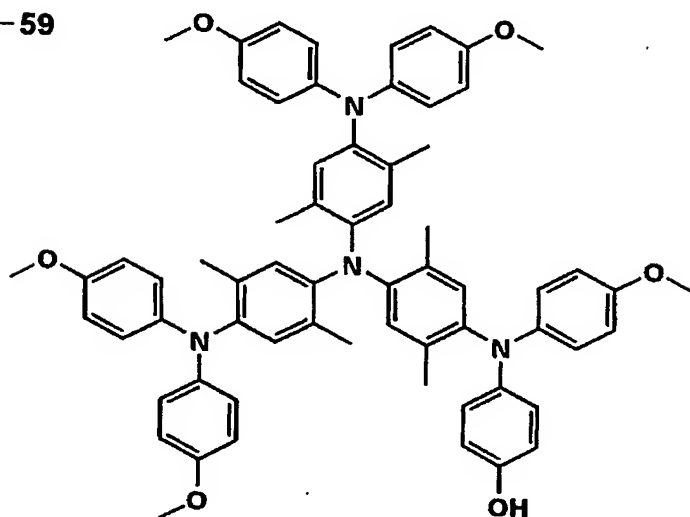
【0079】

【化 19】

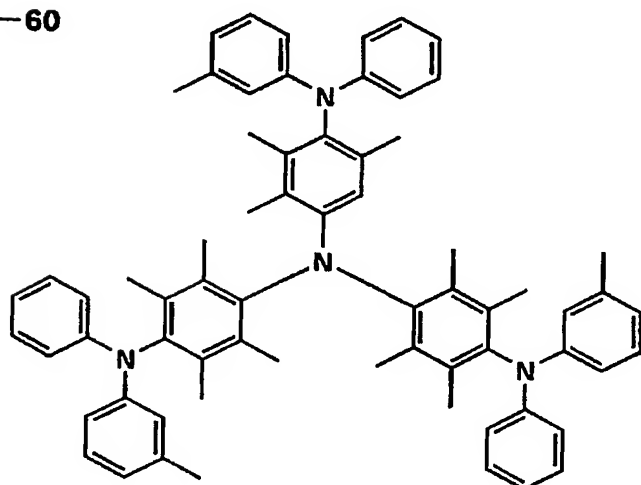
1-58



1-59



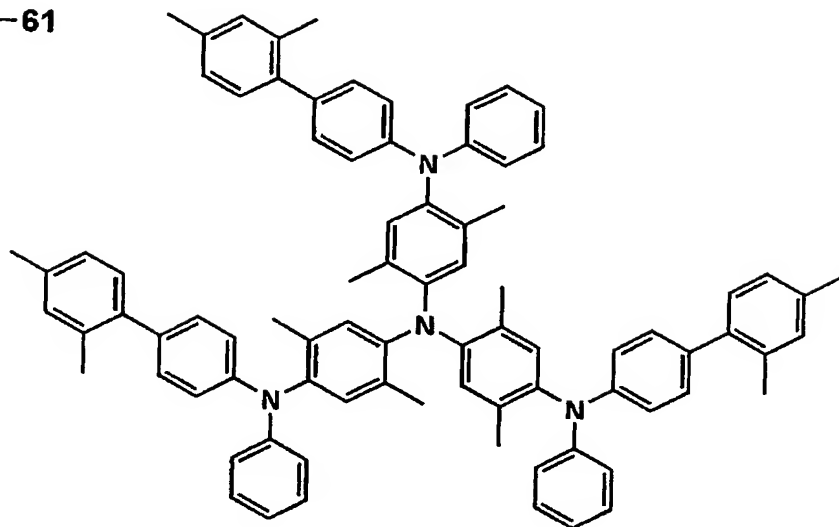
1-60



【0080】

【化 20】

1-61



【0081】

電子阻止層は、電子阻止材料を含有する層であり、発光層に正孔を輸送しつつ発光層からの電子の流出を阻止することで発光層での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0082】

電子阻止材料は、発光層から移動してくる電子を阻止する役割と、陽極の方向から注入された正孔を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物である。

【0083】

電子阻止材料に求められる物性としては発光層のイオン化ポテンシャル  $I_{p1}$ 、電子親和力  $E_{a1}$ 、電子阻止層のイオン化ポテンシャル  $I_{p3}$ 、電子親和力  $E_{a3}$  とした場合、

$$E_{a1} - E_{a3} > I_{p1} - I_{p3}$$

であり、かつ、電子阻止材料の励起 3 重項エネルギーは発光層の励起 3 重項よりも大きいものである。

【0084】

イオン化ポテンシャルとは、化合物の HOMO（最高被占分子軌道）レベルに

ある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、具体的には膜状態（層状態）の化合物から電子を取り出すのに必要なエネルギーであり、これらは光電子分光法で直接測定することができる。例えば、アルバックーフアイ（株）製 ESCA 5600 UPS (ultraviolet photoemission spectroscopy) にて測定することができる。

#### 【0085】

電子親和力は、真空準位にある電子が物質の LUMO（最低空分子軌道）レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義され、

電子親和力 (eV) = イオン化ポテンシャル  $I_p$  (eV) + バンドギャップ (eV)

で求めることができる。バンドギャップは、化合物の HOMO-LUMO 間のエネルギーを表し、具体的には石英基板上に膜を作製し、吸収スペクトルを測定し、その吸収端から求めることができる。

#### 【0086】

電子阻止材料としては、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体が挙げられる。

#### 【0087】

また、本発明者等は、鋭意検討の結果、陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陰極との間に存在し発光層に隣接して正孔阻止層 1 を設け、この正孔阻止層 1 に、発光層のリン光発光の 3～50% のリン光発光を有するようにリン光性化合物を含有させることにより、長寿命である有機 EL 素子とすることができることを見い出した。

#### 【0088】

即ち、本発明者等らは、正孔阻止層 1 に、発光層のリン光発光の 3～50% のリン光発光を有するようにリン光性化合物を含有させることにより、正孔阻止層 1 に注入されてしまった正孔を、正孔阻止層 1 に含有されるリン光性化合物の発光により安定化させ、正孔阻止層 1 の劣化を抑えて、有機 EL 素子を長寿命化させることができることを見出した。

## 【0089】

また、本発明者等は、陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陽極との間に存在し発光層に隣接して電子阻止層1を設け、この電子阻止層1に、発光層のリン光発光の0.1～50%のリン光発光を有するようにリン光性化合物を含有させることにより、長寿命である有機EL素子とすることができることを見い出した。

## 【0090】

即ち、本発明者等らは、電子阻止層1に、発光層のリン光発光の0.1～50%のリン光発光を有するようにリン光性化合物を含有させることにより、電子阻止層1に注入されてしまった電子を電子阻止層1に含有されるリン光性化合物の発光により安定化させ、電子阻止層1の劣化を抑えて、有機EL素子を長寿命化させることができることを見出した。

## 【0091】

さらに、本発明者等は、陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陰極との間に存在し発光層に隣接して正孔阻止層1を設け、この正孔阻止層1に発光層のリン光発光の0.1～50%のリン光発光を有するようにリン光性化合物を含有させ、かつ、発光層と陽極との間に存在し発光層に隣接して電子阻止層1を設け、この電子阻止層1に発光層のリン光発光の0.1～50%のリン光発光を有するようにリン光性化合物を含有させることにより、より一層長寿命である有機EL素子とすることができることを見い出した。

## 【0092】

正孔阻止層1には、発光層のリン光発光の3～50%のリン光発光を有するようにリン光性化合物を含有させることがより好ましく、これにより、より一層長寿命である有機EL素子とすることができる。

## 【0093】

電子阻止層1には、発光層のリン光発光の3～50%のリン光発光を有するようにリン光性化合物を含有させることがより好ましく、これにより、より一層長

寿命である有機EL素子とすることができる。

【0094】

なおリン光発光は、電解発光で測定して求めることができる。

本発明では、発光材料としてリン光性化合物を用いている。これにより、高い発光効率を得ることができる。

【0095】

本発明に係るリン光性化合物は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。例えば、特開2001-247859号明細書に挙げられるイリジウム錯体あるいはWO00/70,655号明細書16~18ページに挙げられるような式で表される、例えば、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム等やオスミウム錯体、あるいは2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリン白金錯体のような白金錯体もドーパントとして挙げられる。ドーパントとしてこのようなリン光性化合物を用いることにより、内部量子効率の高い発光有機EL素子を実現できる。

【0096】

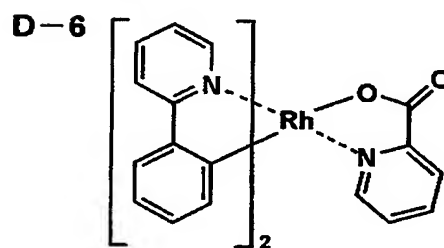
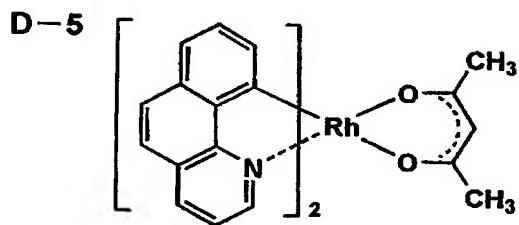
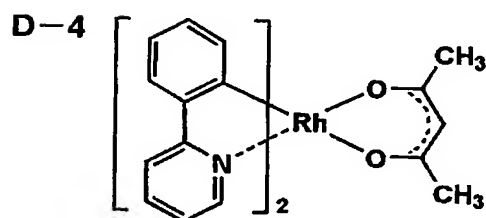
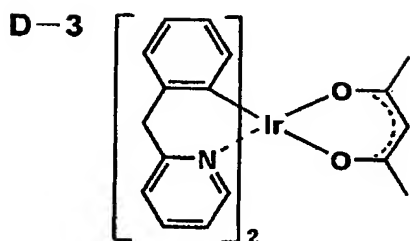
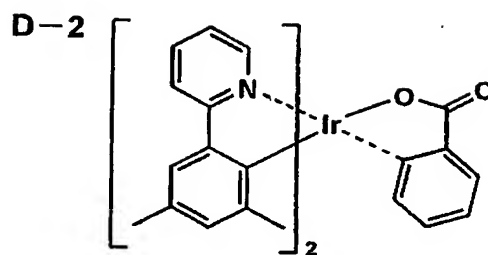
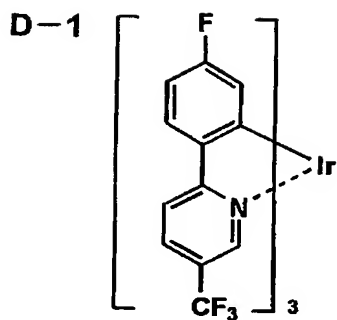
本発明で用いられるリン光性化合物としては、好ましくは元素の周期律表で8族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくは、イリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物(白金錯体系化合物)、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

【0097】

以下に、本発明で用いられるリン光性化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、例えば、Inorg. Chem. 40巻、1704~1711に記載の方法等により合成できる。

【0098】

【化 21】

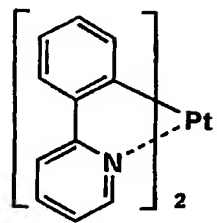


【0099】

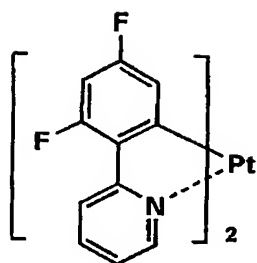


【化 2 2】

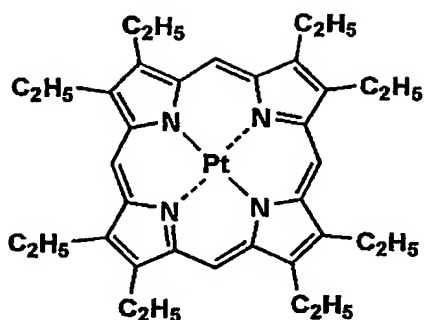
Pt-1



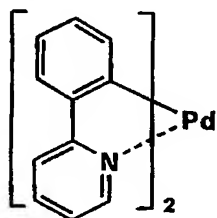
Pt-2



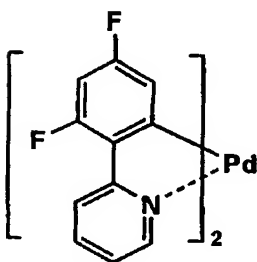
Pt-3



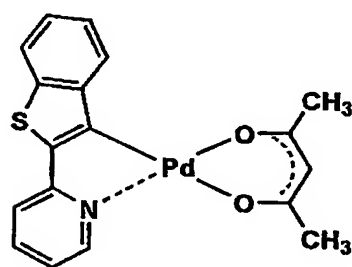
Pd-1



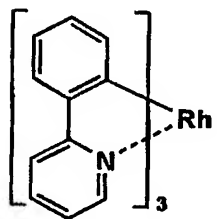
Pd-2



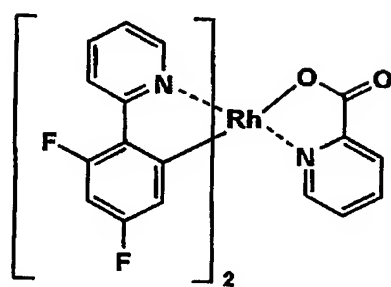
Pd-3



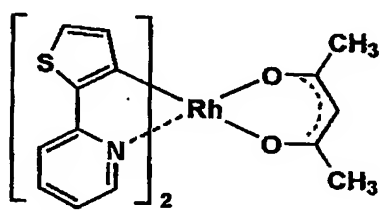
Rh-1



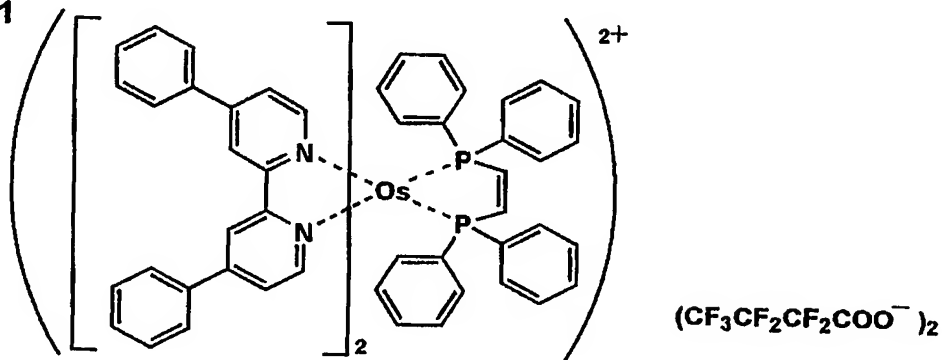
Rh-2



Rh-3



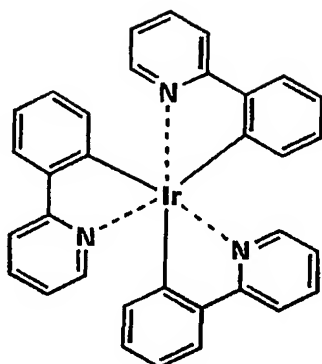
A-1



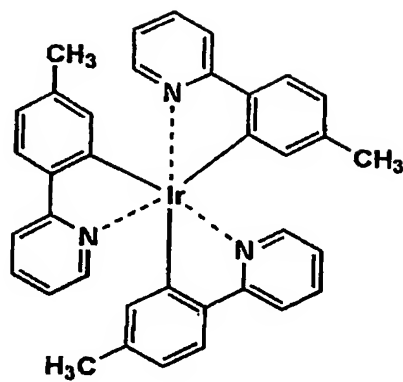
【0100】

【化 23】

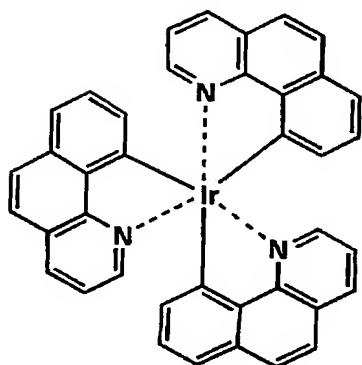
Ir-1



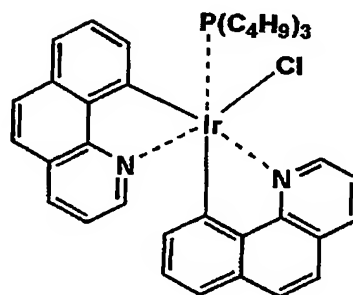
Ir-2



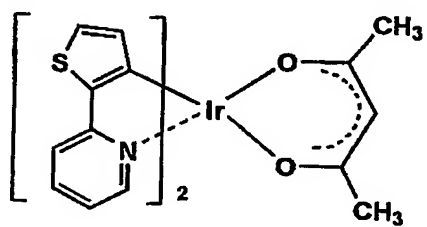
Ir-3



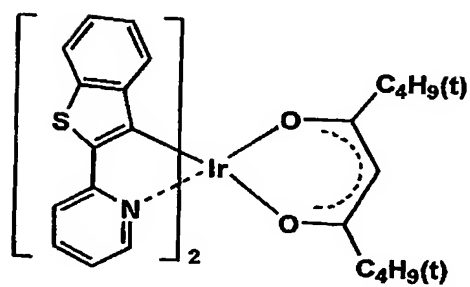
Ir-4



Ir-5



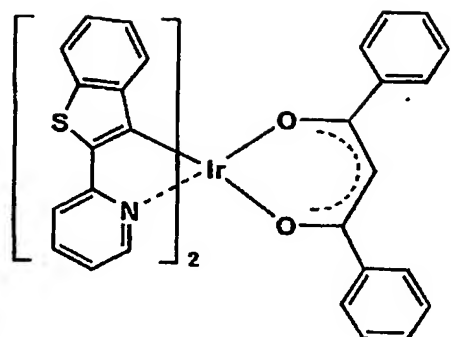
Ir-6



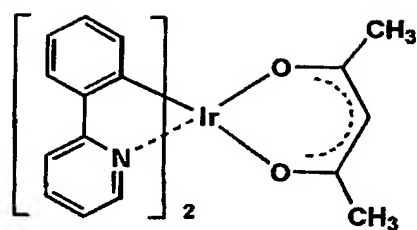
【0101】

【化 2 4】

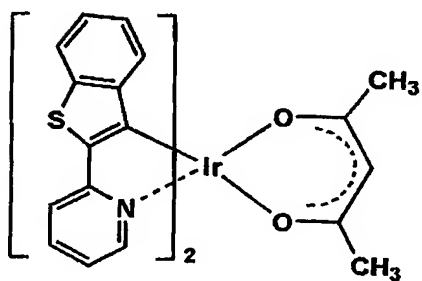
Ir-7



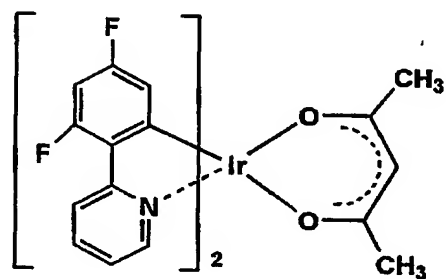
Ir-8



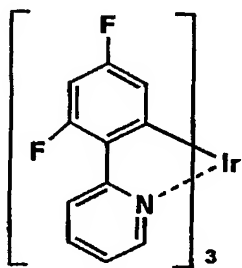
Ir-9



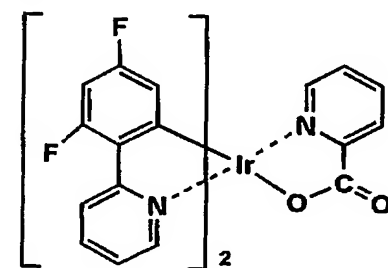
Ir-10



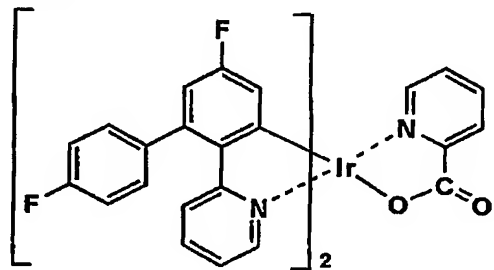
Ir-11



Ir-12



Ir-13



【0102】

このほかにも、例えば、J. Am. Chem. Soc. 123巻4304~4312頁(2001年)、WO00/70655号、WO02/15645号、特開2001-247859号、特開2001-345183号、特開2002-117978号、特開2002-170684号、特開2002-203678号、特開2002-235076号、特開2002-302671号、特開2002-324679号、特開2002-332291号、特開2002-332292号、特開2002-338588号等に記載の一般式であげられるイリジウム錯体あるいは具体的例として挙げられるイリジウム錯体、特開2002-8860号記載の式(IV)で表されるイリジウム錯体等が挙げられる。

#### 【0103】

本発明に係るリン光性化合物は、溶液中のリン光量子収率が25℃において0.001以上である。好ましくは、0.01以上である。さらに、好ましくは、0.1以上である。

#### 【0104】

リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398ページ(1992年版、丸善)に記載の方法で測定することが出来る。

#### 【0105】

次に、本発明の有機EL素子の構成層についてさらに詳細に説明する。

本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

- (1) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層1／電子輸送層／陰極
- (2) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層1／正孔阻止層2／電子輸送層／陰極
- (3) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層1／発光層／電子輸送層／陰極
- (4) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層2／電子阻止層1／発光層／電子輸送層／陰極
- (5) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層1／発光層／正孔阻止層1／電子輸送層／陰極
- (6) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層2／電子阻止層1／発光層／正孔阻止層1

／正孔阻止層 2／電子輸送層／陰極

(7) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／電子阻止層 2／電子阻止層 1／発  
光層／正孔阻止層 1／正孔阻止層 2／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極  
《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい ( $4\text{ eV}$ 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド (ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$  (IDIXO) 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は ( $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を  $10\%$ より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常  $10\sim 1000\text{ nm}$ 、好ましくは  $10\sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。

【0106】

《陰極》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい ( $4\text{ eV}$ 以下) 金属 (電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物

、アルミニウム／酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm $\sim$ 5  $\mu$ m、好ましくは50 $\sim$ 200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

#### 【0107】

また、陰極に上記金属を1 $\sim$ 20 nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

#### 【0108】

次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層、阻止層、電子輸送層等について説明する。

#### 【0109】

《バッファ層》：陰極バッファ層、陽極バッファ層

注入層は必要に応じて設け、陰極バッファ層（電子注入層）と陽極バッファ層（正孔注入層）があり、上記のごとく陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び、陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

#### 【0110】

バッファ層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123 $\sim$ 166頁）に詳細に記載されており、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

#### 【0111】

陽極バッファ層（正孔注入層）は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等にもその詳細が記載されており、具体例とし

て、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

#### 【0112】

陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1nm～5μmの範囲が好ましい。

#### 【0113】

《阻止層》：正孔阻止層、電子阻止層

正孔阻止層は、前述した、正孔阻止層1、正孔阻止層2であり、発光層からの正孔の流出を阻止して、高発光輝度、高発光効率の有機EL素子としている。

#### 【0114】

電子阻止層は、前述した、電子阻止層1、電子阻止層2であり、発光層からの電子の流出を阻止して、高発光輝度、高発光効率の有機EL素子としている。

#### 【0115】

《発光層》

本発明に係る発光層は、リン光性化合物を含有し、注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層である。発光層の発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

#### 【0116】

リン光性化合物を用いることで、発光効率の高い有機EL素子とすることができる。

#### 【0117】

リン光性化合物は、前述したリン光性化合物を用いることができる。

リン光性化合物の発光は、原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光性化合物に移動させることでリン光性化合物からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光性化合物がキャリアトラップとなり、リン光性化合物上でキャリアの再結合が起こりリン光性化合物からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光性化合物の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

#### 【0118】

本発明においては、リン光性化合物のリン光発光極大波長としては特に制限されるものではなく、原理的には、中心金属、配位子、配位子の置換基等を選択することで得られる発光波長を変化させることができるが、リン光性化合物のリン光発光波長が380～480 nmにリン光発光の極大波長を有することが好ましい。このようなリン光発光波長を有するものとしては、青色に発光する有機EL素子や白色に発光する有機EL素子が挙げられる。

#### 【0119】

例えば、発光層、正孔阻止層1、電子阻止層1に同一リン光性化合物を含有されることにより、発光スペクトルを変化させることなく、本発明の効果である長寿命化を達成させることができる。

#### 【0120】

また、発光層と同じ色度を有する異なるリン光性化合物を正孔阻止層、電子阻止層に含有させることでも、同様の効果が得られる。

#### 【0121】

更に、発光層とは若干色度の異なるリン光性化合物を正孔阻止層、電子阻止層に含有させることにより、色度の調節に用いることもできる。

#### 【0122】

これは、発光層とは全く異なる色度を有するリン光性化合物を正孔阻止層、電子阻止層に含有させることで、全く異なる色調にすることも可能である。



## 【0123】

即ち、リン光性化合物を複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。リン光性化合物の種類、ドーピング量を調整することで白色発光が可能であり、照明、バックライトへの応用もできる。

## 【0124】

本発明においては、発光層に含有されるリン光性化合物と、正孔阻止層、電子阻止層に含有されるリン光性化合物との種類、ドーピング量を変えて、白色発光させて用いてもよい。

## 【0125】

また、発光層には、リン光性化合物の他にホスト化合物を含有してもよい。

本発明においてホスト化合物は、発光層に含有される化合物のうちで室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.01未満の化合物である。

## 【0126】

本発明においては、ホスト化合物として前述した本発明の有機EL素子用材料を用いることが好ましい。これにより、より一層発光効率を高くすることができる。

## 【0127】

さらに、公知のホスト化合物を複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種もちいることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。

## 【0128】

これらの公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T<sub>g</sub>（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

## 【0129】

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。

## 【0130】

特開 2001-257076、特開 2002-308855、特開 2001-313179、特開 2002-319491、特開 2001-357977、特開 2002-334786、特開 2002-8860、特開 2002-334787、特開 2002-15871、特開 2002-334788、特開 2002-43056、特開 2002-334789、特開 2002-75645、特開 2002-338579、特開 2002-105445、特開 2002-343568、特開 2002-141173、特開 2002-352957、特開 2002-203683、特開 2002-363227、特開 2002-231453、特開 2003-3165、特開 2002-234888、特開 2003-27048、特開 2002-255934、特開 2002-260861、特開 2002-280183、特開 2002-299060、特開 2002-302516、特開 2002-305083、特開 2002-305084、特開 2002-308837 等。

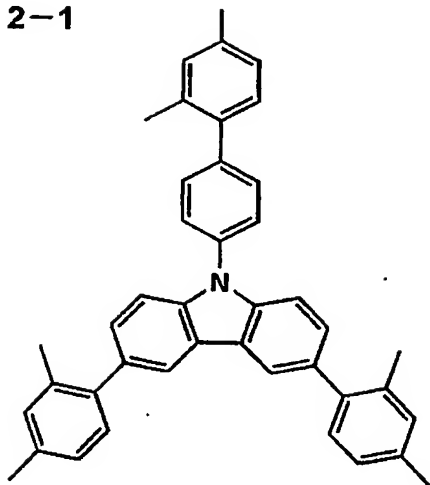
【0131】

さらに、ホスト化合物として下記化合物等も挙げられる。

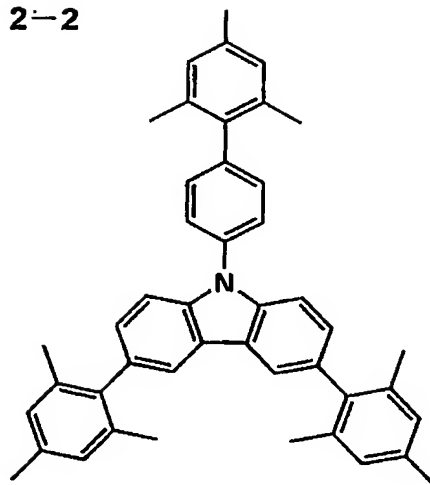
【0132】

【化 25】

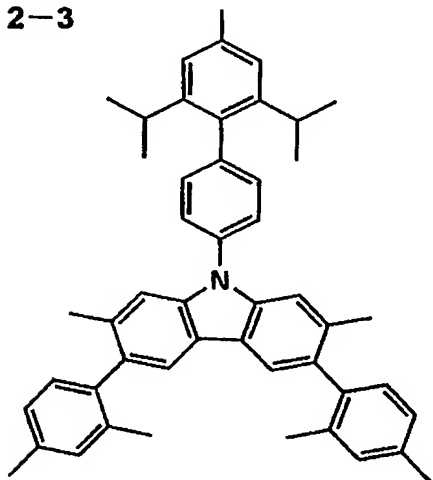
2-1



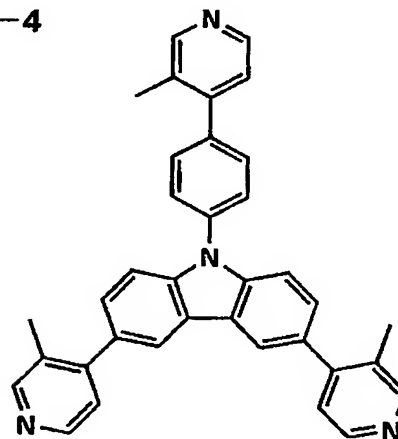
2-2



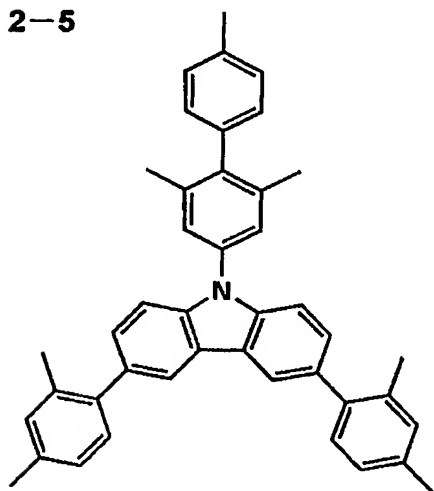
2-3



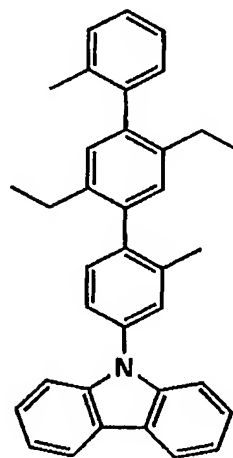
2-4



2-5



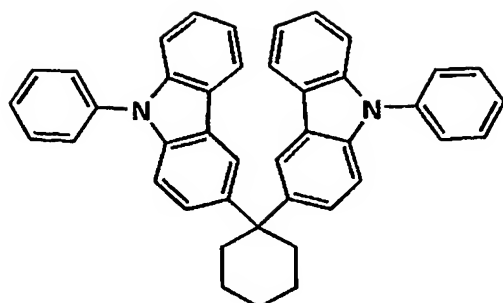
2-6



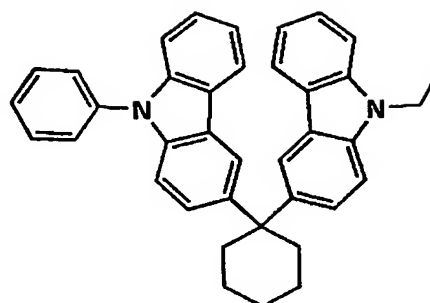
【0133】

【化 26】

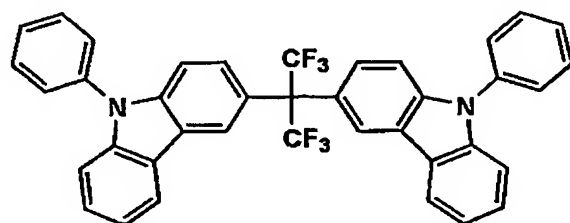
2-7



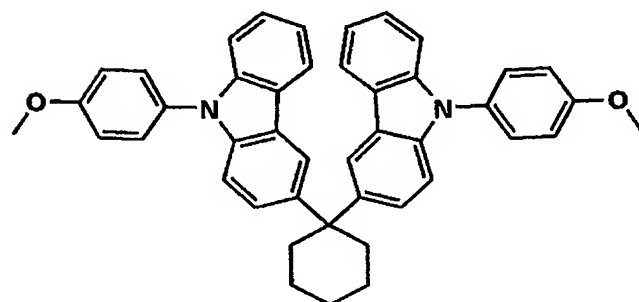
2-8



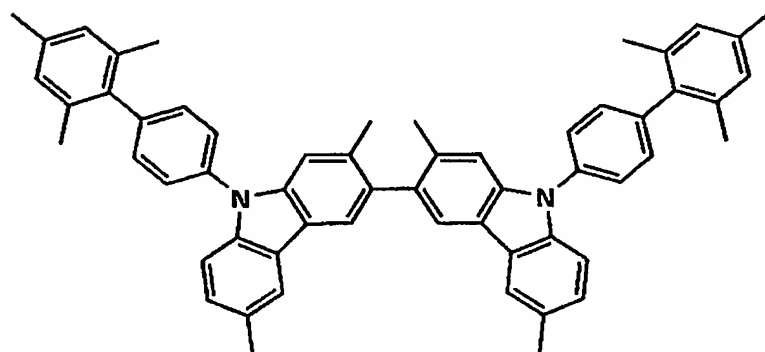
2-9



2-10



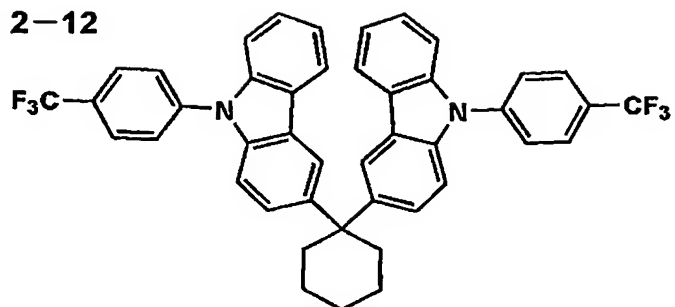
2-11



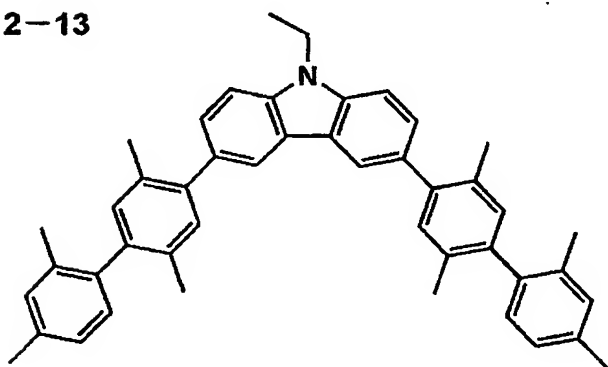
【0134】

【化 27】

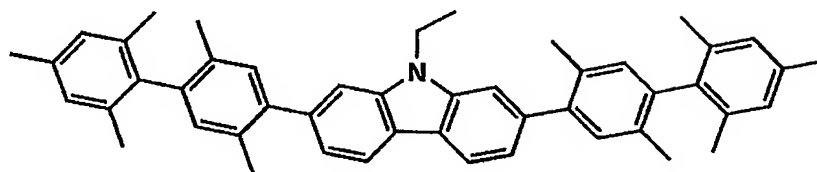
2-12



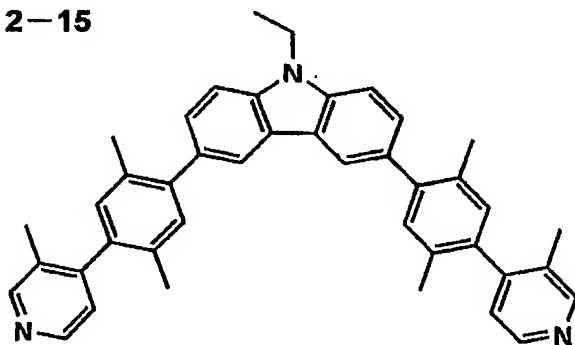
2-13



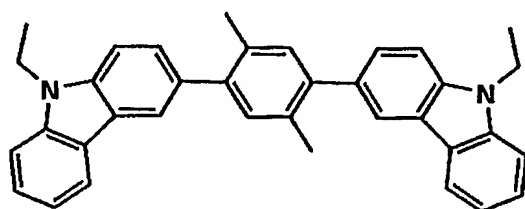
2-14



2-15



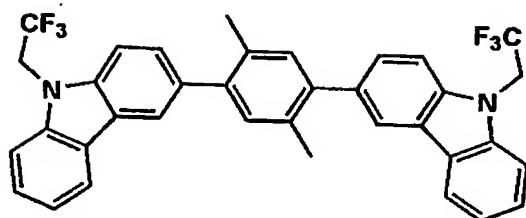
2-16



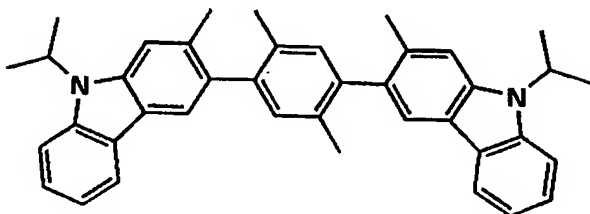
【0135】

【化 28】

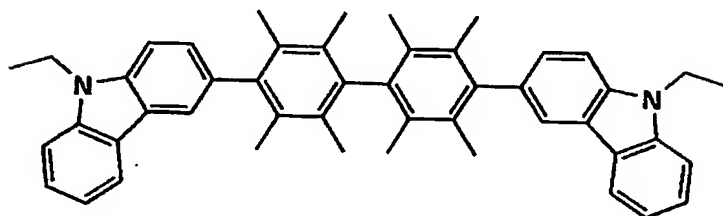
2-17



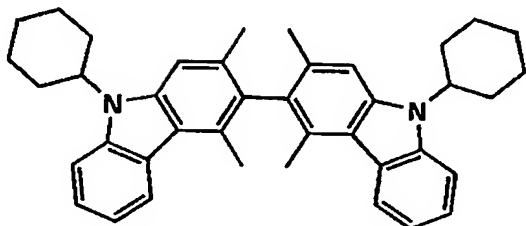
2-18



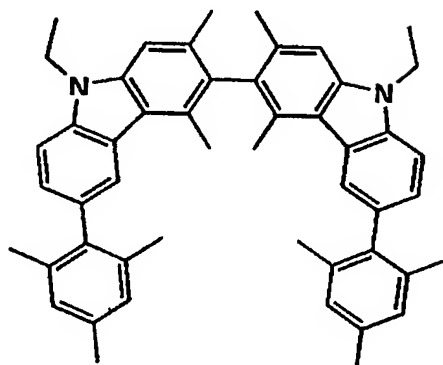
2-19



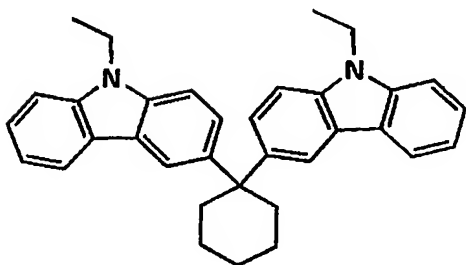
2-20



2-21



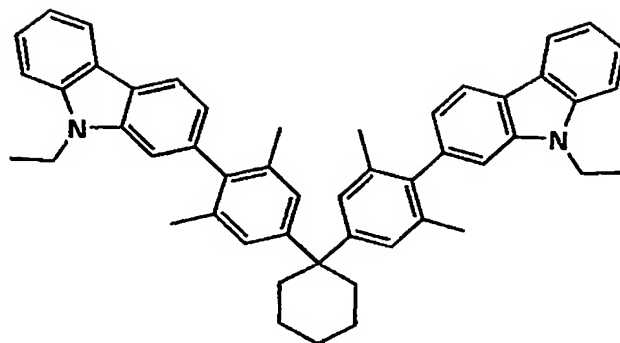
2-22



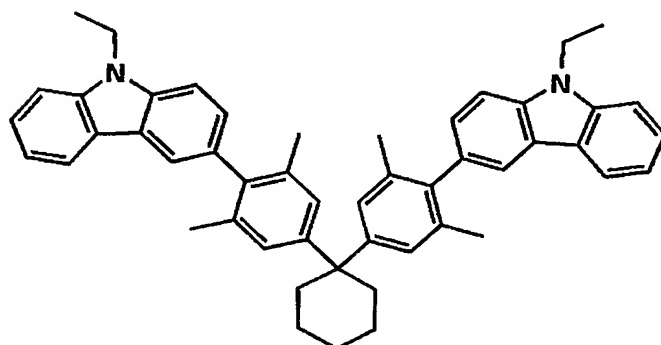
【0136】

【化 29】

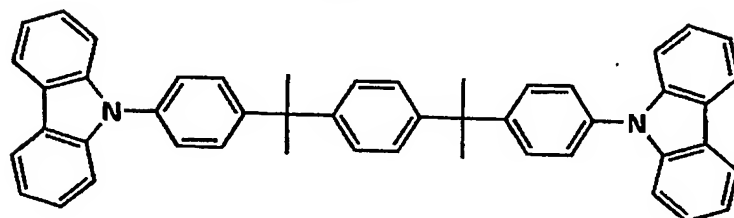
2-23



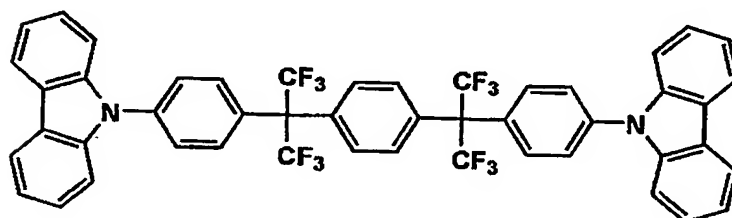
2-24



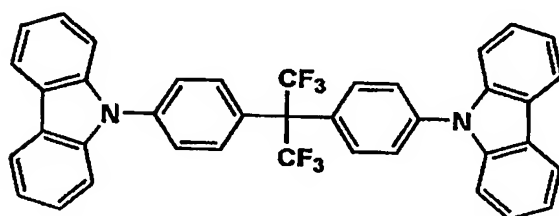
2-25



2-26



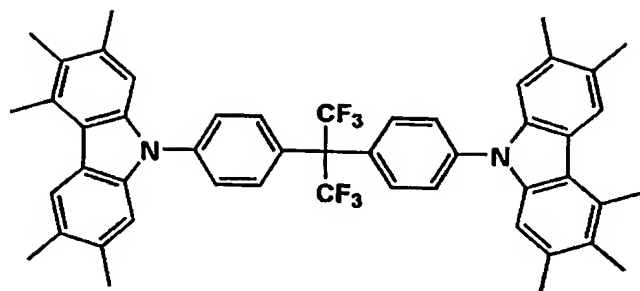
2-27



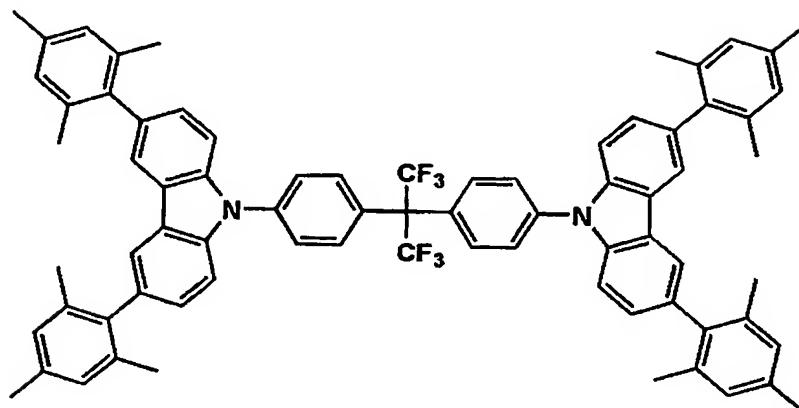
【0137】

【化 30】

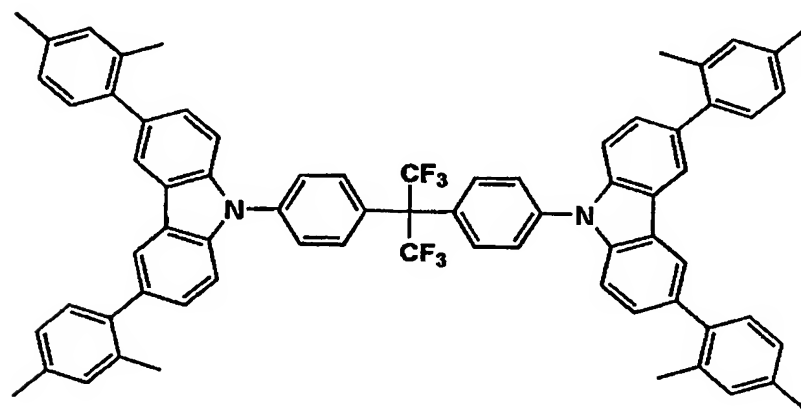
2-28



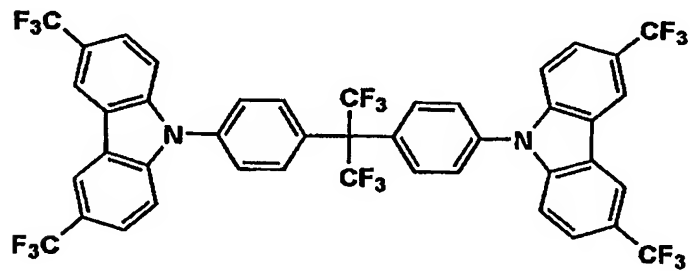
2-29



2-30



2-31

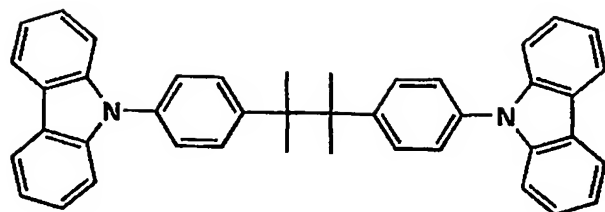


【0138】

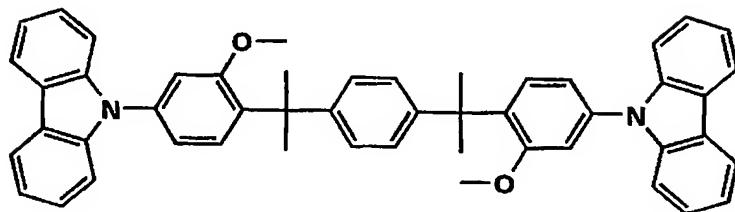


【化 3 1】

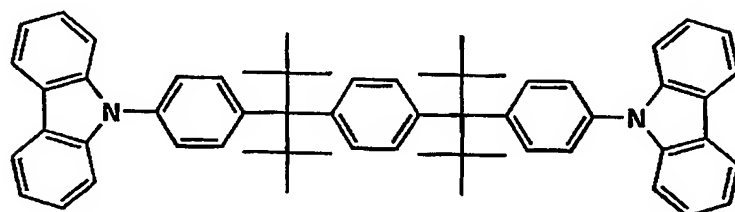
2-32



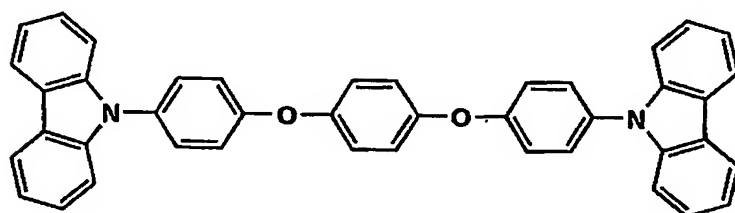
2-33



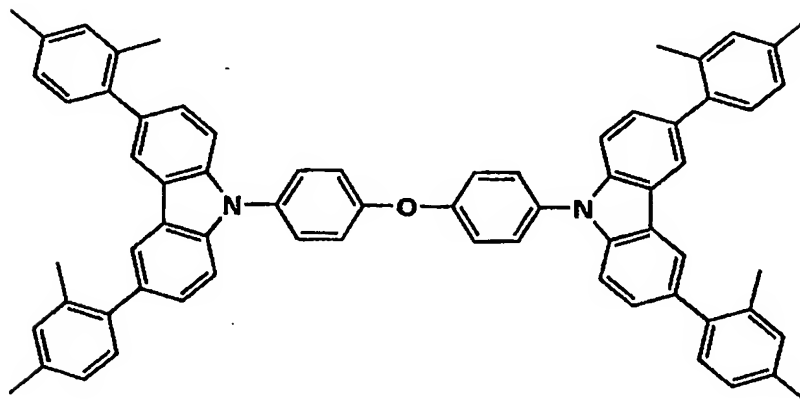
2-34



2-35



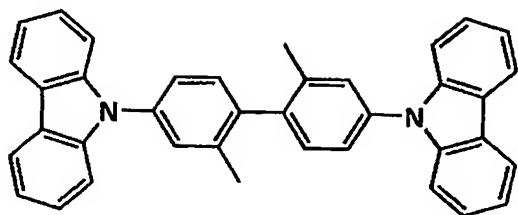
2-36



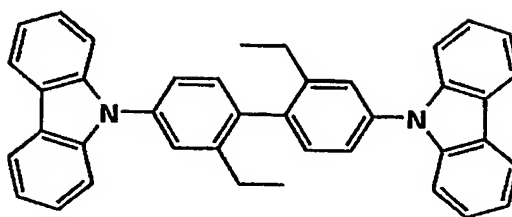
【0 1 3 9】

【化 3 2】

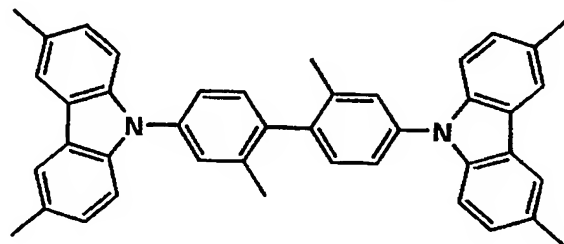
2-37



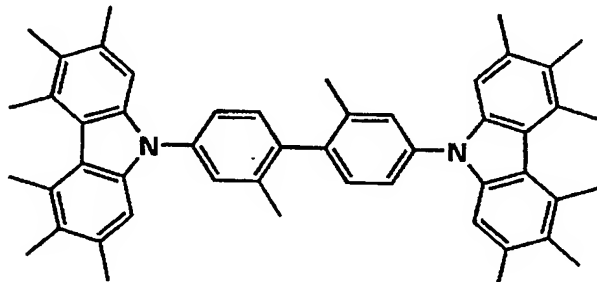
2-38



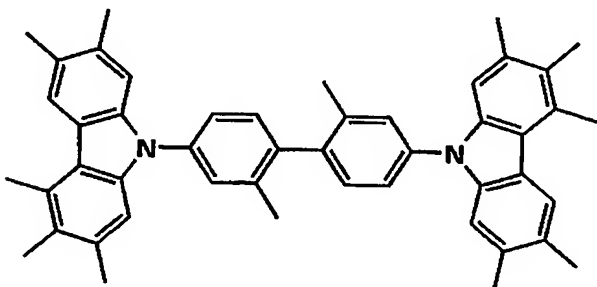
2-39



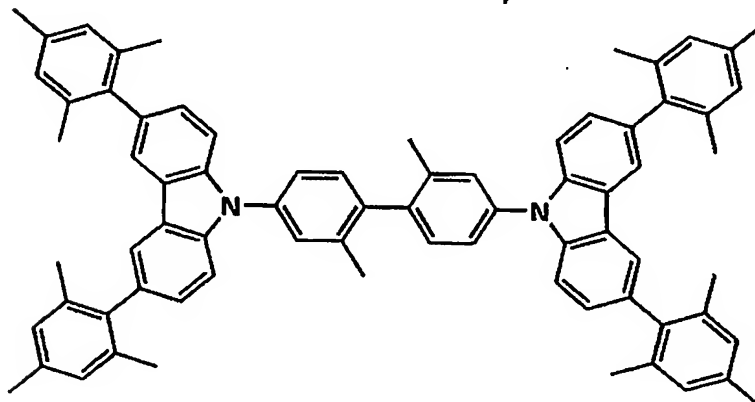
2-40



2-41



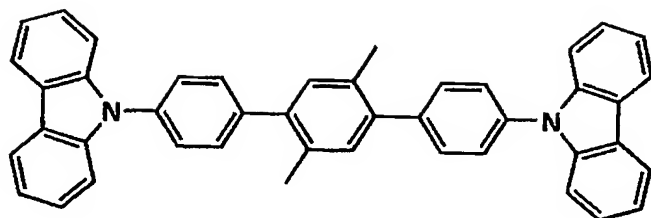
2-42



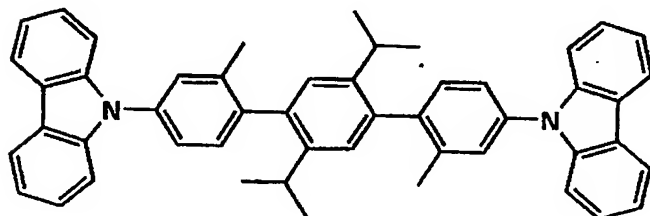
【0140】

【化 3 3】

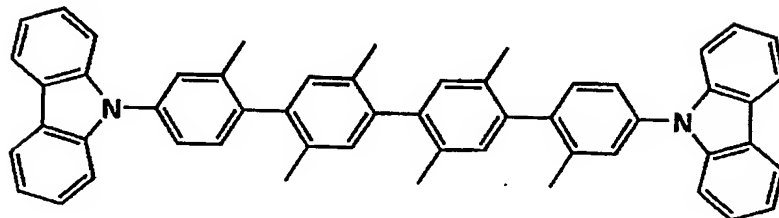
2-43



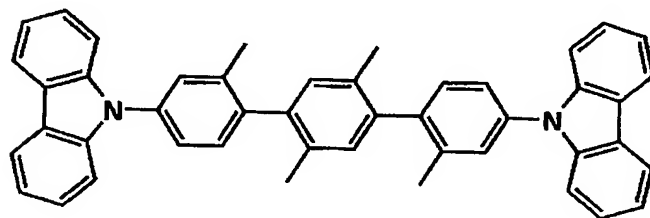
2-44



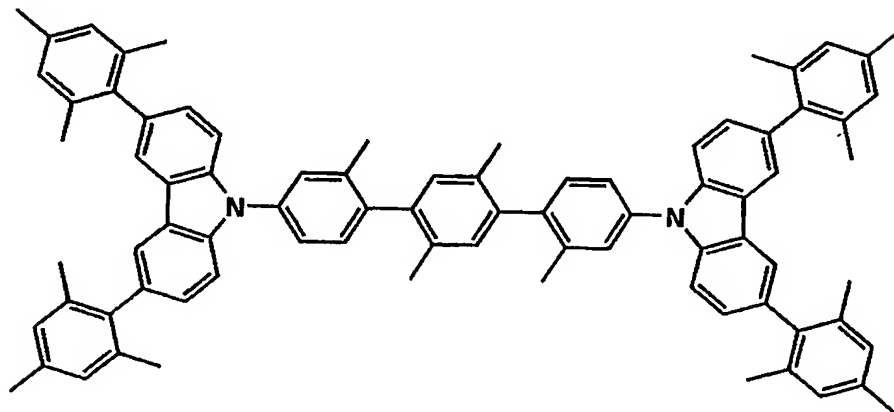
2-45



2-46



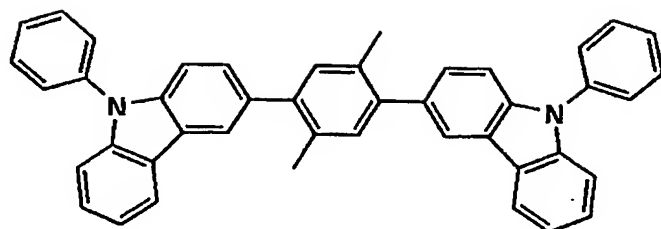
2-47



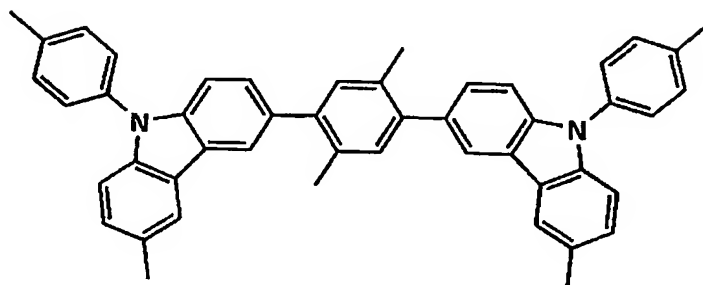
【0 1 4 1】

【化 3 4】

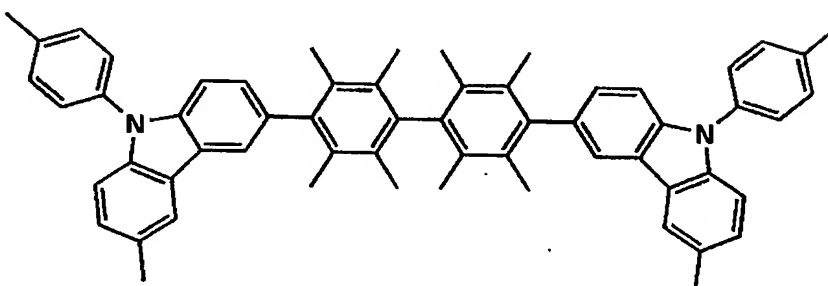
2-48



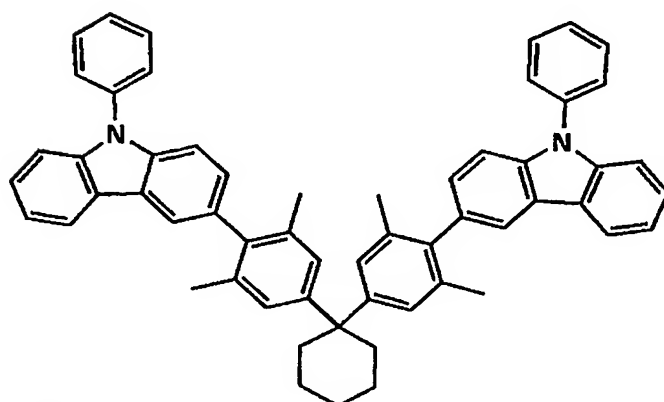
2-49



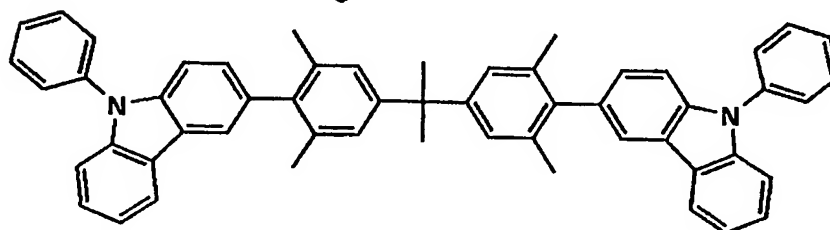
2-50



2-51



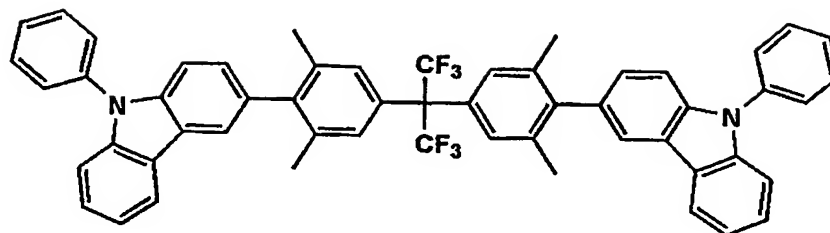
2-52



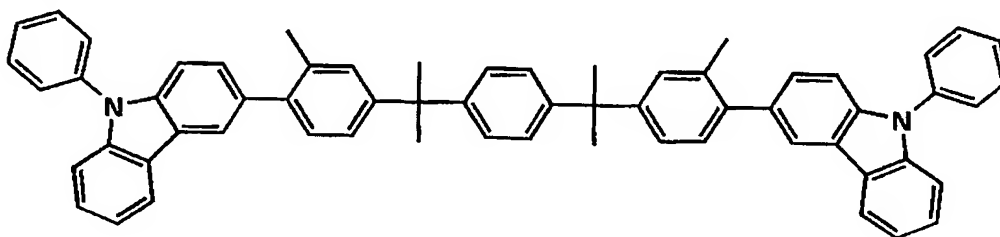
【0 1 4 2】

## 【化35】

2-53



2-54



## 【0143】

また、発光層は、ホスト化合物としてさらに蛍光極大波長を有するホスト化合物を含有していてもよい。この場合、他のホスト化合物とリン光性化合物から蛍光性化合物へのエネルギー移動で、有機EL素子としての電界発光は蛍光極大波長を有する他のホスト化合物からの発光も得られる。蛍光極大波長を有するホスト化合物として好ましいのは、溶液状態で蛍光量子収率が高いものである。ここで、蛍光量子収率は10%以上、特に30%以上が好ましい。具体的な蛍光極大波長を有するホスト化合物としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素等が挙げられる。蛍光量子収率は、前記第4版実験化学講座7の分光IIの362頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定することができる。

## 【0144】

本明細書の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたと

きの色で決定される。

#### 【0145】

発光層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5 nm～5 μm、好ましくは5 nm～200 nmの範囲で選ばれる。この発光層は、これらのリン光性化合物やホスト化合物が1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

#### 【0146】

##### 《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

#### 【0147】

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

#### 【0148】

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

#### 【0149】

芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジ

フェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N'-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチルル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

#### 【0150】

さらに、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si, p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

#### 【0151】

正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。この

正孔輸送層は、上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

### 【0152】

#### 《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

### 【0153】

電子輸送材料としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。

### 【0154】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

### 【0155】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキ



ル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、 $n$ 型-Si、 $n$ 型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

#### 【0156】

電子輸送層は、上記電子輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は $5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ 程度、好ましくは $5 \sim 200\text{ nm}$ である。電子輸送層は、上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

#### 【0157】

《基体（基板、基材、支持体等ともいう）》

本発明の有機EL素子は基体上に形成されているのが好ましい。

#### 【0158】

本発明の有機EL素子に用いることができる基体としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては例えばガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

#### 【0159】

樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。樹脂フィルムの表面には、無機物または有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよい。

#### 【0160】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光の室温における外部取り出し効率は1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 × 100である。

#### 【0161】

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の $\lambda_{max}$ は480nm以下が好ましい。

#### 【0162】

##### 《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／電子阻止層2／電子阻止層1／発光層／正孔阻止層1／正孔阻止層2／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

#### 【0163】

まず適当な基体上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 $\mu$ m以下、好ましくは10～200nmの膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に有機EL素子材料である陽極バッファ層、正孔輸送層、電子阻止層2、電子阻止層1、発光層、正孔阻止層1、正孔阻止層2、電子輸送層、陰極バッファ層の有機化合物薄膜を形成させる。

#### 【0164】

この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス（スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法）等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度50～4

50℃、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa、蒸着速度 $0.01 \sim 50$ nm/秒、基板温度 $-50 \sim 300$ ℃、膜厚 $0.1$ nm $\sim 5$ μm、好ましくは $5 \sim 200$ nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

#### 【0165】

これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1$ μm以下好ましくは $50 \sim 200$ nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

#### 【0166】

本発明の多色の表示装置は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、他層は共通であるのでシャドーマスク等のパターニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

#### 【0167】

発光層のみパターニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合にはシャドーマスクを用いたパターニングが好ましい。

#### 【0168】

また作製順序を逆にして作製することも可能である。このようにして得られた多色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 $2 \sim 40$ V程度を印加すると、発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【0169】

本発明の表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。

#### 【0170】

表示デバイス、ディスプレイとしてはテレビ、パソコン、モバイル機器、AV

機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリックス（パッシブマトリックス）方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでもよい。

#### 【0171】

本発明の照明装置は、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機的光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではない。

#### 【0172】

また、本発明に係る有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよい。

#### 【0173】

このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機的光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより、上記用途に使用してもよい。

#### 【0174】

##### 《表示装置》

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような1種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリックス（パッシブマトリックス）方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでもよい。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を3種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。または、一色の発光色、例えば白色発光をカラーフィルターを用いてBGRにし、フルカラー化することも可能である。さらに、有機ELの発光色を色変換フィルターを用いて他色に変換しフルカラー化することも可能であるが、その場合、有機EL発光の $\lambda_{max}$ は480nm以下であることが好ましい。

## 【0175】

本発明の有機EL素子から構成される表示装置の一例を図面に基づいて以下に説明する。

## 【0176】

図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

## 【0177】

ディスプレイ1は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。

## 【0178】

制御部Bは、表示部Aと電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

## 【0179】

図2は、表示部Aの模式図である。


表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。図2においては、画素3の発光した光が、白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

## 【0180】

配線部の走査線5及び複数のデータ線6は、それぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している（詳細は図示せず）。

## 【0181】

画素3は、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによっ



て、フルカラー表示が可能となる。

**【0182】**

次に、画素の発光プロセスを説明する。

図3は、画素の模式図である。

**【0183】**

画素は、有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コンデンサ13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色、青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

**【0184】**

図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ11のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

**【0185】**

画像データ信号の伝達により、コンデンサ13が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12は、ドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。

**【0186】**

制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコンデンサ13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。

## 【0187】

すなわち、有機EL素子10の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子10に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トランジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

## 【0188】

ここで、有機EL素子10の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

## 【0189】

また、コンデンサ13の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

## 【0190】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

## 【0191】

図4は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

## 【0192】

順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子がなく、製造コストの低減が計れる。

## 【0193】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

## 【0194】

## 実施例 1

## &lt;有機EL素子 1-1 ~ 1-8 の作製&gt;

## (1) 有機EL素子 1-1 の作製

陽極として  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 1.1\text{ mm}$  のガラス基板上にITO（インジウムチンオキシド）を  $100\text{ nm}$  製膜した基板（NHテクノグラス社製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにNPDを  $200\text{ mg}$  入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにCBPを  $200\text{ mg}$  入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにIr-1を  $100\text{ mg}$  入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにバソキユプロイン（BCP）を  $200\text{ mg}$  入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ボートにAlq3を  $200\text{ mg}$  入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

## 【0195】

次いで、真空槽を  $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  まで減圧した後、NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1\text{ nm/sec}$  で透明支持基板に蒸着し  $45\text{ nm}$  正孔輸送層を設けた。

## 【0196】

更にCBPとIr-1の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度  $0.1\text{ nm/sec}$ 、 $0.006\text{ nm/sec}$  で正孔輸送層上に共蒸着して  $30\text{ nm}$  の発光層を設けた。

## 【0197】

更に、BCPとIr-1の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度  $0.2\text{ nm/sec}$ 、 $0.0001\text{ nm/sec}$  で電子阻止層1上に共蒸着して  $20\text{ nm}$  の正孔阻止層1を設けた。

## 【0198】

更にAlq3の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1\text{ nm/sec}$  で前記正孔阻止層1上に蒸着して膜厚  $30\text{ nm}$  の電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。



## 【0199】

引き続き陰極バッファ層としてフッ化リチウム 0.5 nm を蒸着し、更に、アルミニウム 110 nm を蒸着して陰極を形成し、有機 EL 素子 1-1 を作製した。

## 【0200】

## (2) 有機 EL 素子 1-2 の作製

有機 EL 素子 1-1 の作製において、正孔阻止層 1 に Ir-1 を用いず BCP のみを蒸着して形成した (蒸着速度: 0.2 nm/sec、厚さ: 20 nm) 以外は、有機 EL 素子 1-1 と同じ方法で、有機 EL 素子 1-2 を作製した。

## 【0201】

## (3) 有機 EL 素子 1-3 の作製

陽極として 100 mm × 100 mm × 1.1 mm のガラス基板上に ITO (インジウムチンオキシド) を 100 nm 製膜した基板 (NH テクノガラス社製 NA 45) にパターニングを行った後、この ITO 透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UV オゾン洗浄を 5 分間行った。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに NPD を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物 1 を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物 2 を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに Ir-12 を 100 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物 3 を 200 mg 入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ボートに Alq3 を 200 mg 入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

## 【0202】

次いで、真空槽を  $4 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した後、NPD の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/sec で透明支持基板に蒸着し 25 nm 正孔輸送層を設けた。

## 【0203】

更に化合物 1 と Ir-12 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度 0.2 nm/sec、0.0004 nm/sec で正孔輸送層上に共

蒸着して 20 nm の電子阻止層 1 を設けた。

【0204】

更に化合物 2 と Ir-12 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度 0.1 nm/sec、0.006 nm/sec で電子阻止層 1 上に共蒸着して 30 nm の発光層を設けた。

【0205】

更に、化合物 3 と Ir-12 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度 0.2 nm/sec、0.0001 nm/sec で発光層上に共蒸着して 20 nm の正孔阻止層 1 を設けた。

【0206】

更に Alq<sub>3</sub> の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/sec で前記正孔阻止層 1 上に蒸着して膜厚 30 nm の電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0207】

引き続き陰極バッファ層としてフッ化リチウム 0.5 nm を蒸着し、更に、アルミニウム 110 nm を蒸着して陰極を形成し、有機 EL 素子 1-3 を作製した。

【0208】

(4) 有機 EL 素子 1-4 の作製

陽極として 100 mm × 100 mm × 1.1 mm のガラス基板上に ITO (インジウムチンオキシド) を 100 nm 製膜した基板 (NH テクノガラス社製 NA 45) にパターニングを行った後、この ITO 透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UV オゾン洗浄を 5 分間行った。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに NPD を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物 1 を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物 2 を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに Ir-12 を 100 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物 3 を 200 mg 入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ボートに Alq<sub>3</sub> を 200 mg 入れ、

真空蒸着装置に取り付けた。

【0209】

次いで、真空槽を  $4 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した後、NPD の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$  で透明支持基板に蒸着し  $25 \text{ nm}$  正孔輸送層を設けた。

【0210】

更に化合物 1 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$  で正孔輸送層上に蒸着して  $10 \text{ nm}$  電子阻止層 2 を設けた

更に化合物 1 と Ir-12 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度  $0.2 \text{ nm/sec}$ 、 $0.0004 \text{ nm/sec}$  で発光層上に共蒸着して  $10 \text{ nm}$  の電子阻止層 1 を設けた。

【0211】

更に化合物 2 と Ir-12 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$ 、 $0.006 \text{ nm/sec}$  で電子阻止層 1 上に共蒸着して  $30 \text{ nm}$  の発光層を設けた。

【0212】

更に、化合物 3 と Ir-12 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度  $0.2 \text{ nm/sec}$ 、 $0.0001 \text{ nm/sec}$  で発光層上に共蒸着して  $10 \text{ nm}$  の正孔阻止層 1 を設けた。

【0213】

更に、化合物 3 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、正孔阻止層 1 上に  $10 \text{ nm}$  の正孔阻止層 2 を設けた。

【0214】

更に Alq<sub>3</sub> の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$  で前記正孔阻止層 2 上に蒸着して膜厚  $30 \text{ nm}$  の電子輸送層を設けた。  
なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0215】

引き続き陰極バッファ層としてフッ化リチウム  $0.5 \text{ nm}$  を蒸着し、更に、アルミニウム  $110 \text{ nm}$  を蒸着して陰極を形成し、有機 EL 素子 1-4 を作製し

た。

### 【0216】

#### (5) 有機EL素子1-5の作製

有機EL素子1-3の作製において、電子阻止層1にIr-12を用いず化合物1のみを蒸着して形成（蒸着速度：0.2 nm/sec、厚さ：20 nm）し、正孔阻止層1にIr-12を用いず化合物3のみを蒸着して形成した（蒸着速度：0.2 nm/sec、厚さ：20 nm）以外は、有機EL素子1-3と同じ方法で、有機EL素子1-5を作製した。

### 【0217】

#### (6) 有機EL素子1-6の作製

陽極として100 mm×100 mm×1.1 mmのガラス基板上にITO（インジウムチンオキシド）を100 nm製膜した基板（NHテクノグラス社製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにNPDを200 mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物1を200 mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物2を200 mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにIr-1を100 mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにIr-12を100 mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにIr-7を100 mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物3を200 mg入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ボートにAlq3を200 mg入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

### 【0218】

次いで、真空槽を $4 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した後、NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1 nm/secで透明支持基板に蒸着し25 nm正孔輸送層を設けた。

### 【0219】

更に化合物1の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1 nm/secで正孔輸送層上に蒸着して10 nmの電子阻止層2を設けた

更に化合物 1 と Ir-12 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$ 、 $0.0006 \text{ nm/sec}$  で発光層上に共蒸着して  $10 \text{ nm}$  の電子阻止層 1 を設けた。

#### 【0220】

更に化合物 2 と Ir-1 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$ 、 $0.006 \text{ nm/sec}$  で電子阻止層 1 上に共蒸着して  $30 \text{ nm}$  の発光層を設けた。

#### 【0221】

更に、化合物 3 と Ir-7 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$ 、 $0.0003 \text{ nm/sec}$  で発光層上に共蒸着して  $10 \text{ nm}$  の正孔阻止層 1 を設けた。

#### 【0222】

更に、化合物 3 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、正孔阻止層 1 上に  $10 \text{ nm}$  の正孔阻止層 2 を設けた。

#### 【0223】

更に Alq<sub>3</sub> の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$  で前記正孔阻止層 2 上に蒸着して膜厚  $30 \text{ nm}$  の電子輸送層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

#### 【0224】

引き続き陰極バッファ層としてフッ化リチウム  $0.5 \text{ nm}$  を蒸着し、更に、アルミニウム  $110 \text{ nm}$  を蒸着して陰極を形成し、有機 EL 素子 1-6 を作製した。

#### 【0225】

##### (7) 有機 EL 素子 1-7 の作製

陽極として  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$  のガラス基板上に ITO (インジウムチンオキシド) を  $100 \text{ nm}$  製膜した基板 (NH テクノグラス社製 NA45) にパターニングを行った後、この ITO 透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UV オゾン洗浄を 5 分間行った。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固

定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにNPDを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物1を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物2を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにIr-1を100mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにIr-12を100mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにIr-7を100mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物3を200mg入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ボートにAlq3を200mg入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

#### 【0226】

次いで、真空槽を $4 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した後、NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/sec}$ で透明支持基板に蒸着し25nm正孔輸送層を設けた。

#### 【0227】

更に化合物1の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/sec}$ で正孔輸送層上に蒸着して20nm電子阻止層1を設けた

更に化合物2、Ir-1、Ir-12の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度 $0.1 \text{ nm/sec}$ 、 $0.004 \text{ nm/sec}$ 、 $0.003 \text{ nm/sec}$ で電子阻止層1上に共蒸着して30nmの発光層を設けた。

#### 【0228】

更に、化合物3とIr-7の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度 $0.1 \text{ nm/sec}$ 、 $0.0003 \text{ nm/sec}$ で発光層上に共蒸着して10nmの正孔阻止層1を設けた。

#### 【0229】

更に、化合物3の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、正孔阻止層1上に10nmの正孔阻止層2を設けた。

#### 【0230】

更にAlq3の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/sec}$ で前記正孔阻止層2上に蒸着して膜厚30nmの電子輸送層を設けた。  
なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

#### 【0231】

引き続き陰極バッファ層としてフッ化リチウム 0.5 nm を蒸着し、更に、アルミニウム 110 nm を蒸着して陰極を形成し、有機 EL 素子 1-7 を作製した。

#### 【0232】

##### (8) 有機 EL 素子 1-8 の作製

陽極として 100 mm × 100 mm × 1.1 mm のガラス基板上に ITO (インジウムチンオキシド) を 100 nm 製膜した基板 (NH テクノグラス社製 NA 45) にパターニングを行った後、この ITO 透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UV オゾン洗浄を 5 分間行った。この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに NPD を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物 1 を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物 2 を 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに Ir-1 を 100 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに Ir-12 を 100 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに Ir-7 を 100 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物 3 を 200 mg 入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ボートに Alq3 を 200 mg 入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

#### 【0233】

次いで、真空槽を  $4 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した後、NPD の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/sec で透明支持基板に蒸着し 25 nm 正孔輸送層を設けた。

#### 【0234】

更に化合物 1 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/sec で正孔輸送層上に蒸着して 20 nm 電子阻止層 1 を設けた

更に化合物 2、Ir-1、Ir-7、Ir-12 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度 0.1 nm/sec、0.004 nm/sec、0.003 nm/sec、0.002 nm/sec で電子阻止層 1 上に共蒸着して 30 nm の発光層を設けた。

#### 【0235】

更に、化合物 3 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm/s}$  で発光層上に蒸着して  $10 \text{ nm}$  の正孔阻止層 1 を設けた。

【0236】

更に、化合物 3 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、正孔阻止層 1 上に  $10 \text{ nm}$  の正孔阻止層 2 を設けた。

【0237】

更に Alq<sub>3</sub> の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm/s}$  で前記正孔阻止層 2 上に蒸着して膜厚  $30 \text{ nm}$  の電子輸送層を設けた。  
なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0238】

引き続き陰極バッファ層としてフッ化リチウム  $0.5 \text{ nm}$  を蒸着し、更に、アルミニウム  $110 \text{ nm}$  を蒸着して陰極を形成し、有機 EL 素子 1-8 を作製した。

【0239】

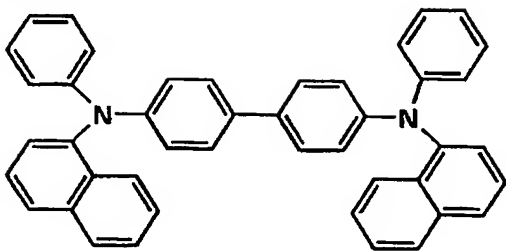
作製した有機 EL 素子 1-1 ~ 1-8 について、発光色、正孔阻止層 1、電子阻止層 1、発光層におけるリン光性化合物の含有率、各層のリン光性化合物の含有率、リン光発光についての関係式のデータを表 1 に示す。

【0240】

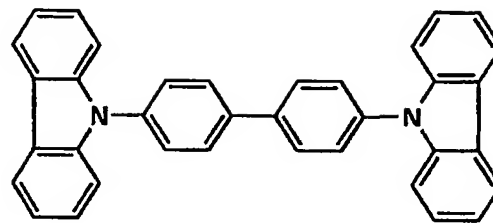


【化 36】

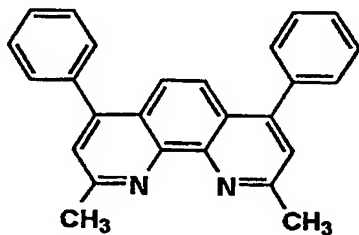
NPD



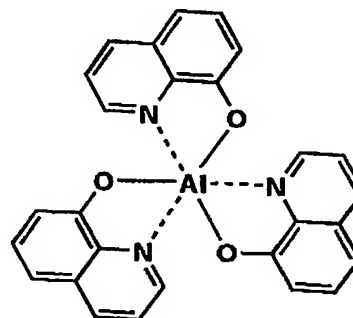
CBP



BCP



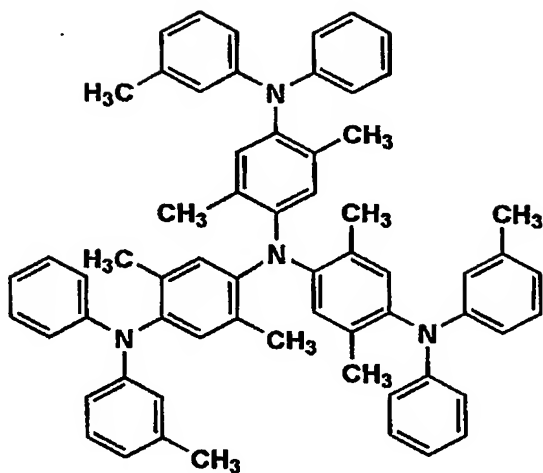
Alq<sub>3</sub>



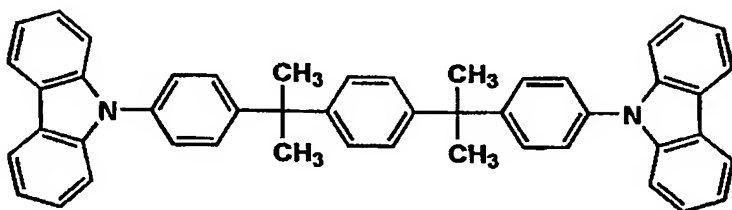
【0241】

## 【化 37】

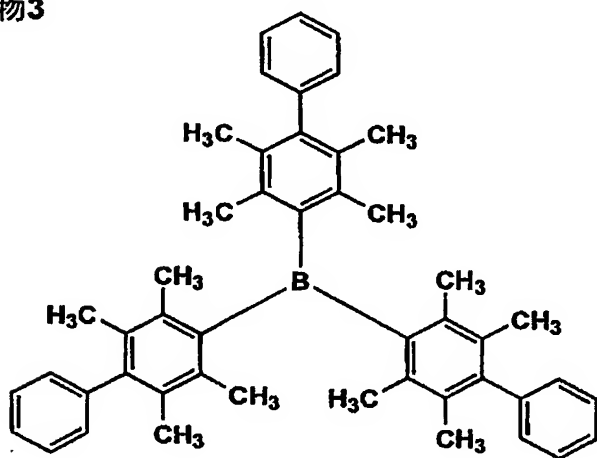
化合物1



化合物2



化合物3



【 0 2 4 2 】

【表1】

有機EL素子	発光色	発光層の リン光性化合物 含有率A (質量%)	正孔阻止層1の リン光性化合物 含有率B (質量%)	電子阻止層の リン光性化合物 含有率C (質量%)	$B/A \times 100(\%)$	$C/A \times 100(\%)$	※1	※2	備考
1-1	緑	6	0.05	0	0.8333	0	1.2	0	本発明
1-2	緑	6	0	0	0	0	0	0	比較例
1-3	青	6	0.2	0.05	3.3333	0.8333	2.5	0.3	本発明
1-4	青	6	0.2	0.05	3.3333	0.8333	2.5	0.3	本発明
1-5	青	6	0	0	0	0	0	0	比較例
1-6	白	6	0.6	0.3	10	5	30	11	本発明
1-7	白	7	0.3	0	4.28571	0	36	0	本発明
1-8	白	9	0	0	0	0	0	0	比較例

※1: 正孔阻止層1のリン光発光/発光層のリン光発光×100

※2: 電子阻止層1のリン光発光/発光層のリン光発光×100

【0243】

〈有機EL素子1-1～1-8の評価〉

以下のようにして作製した有機EL素子1-1～1-8の発光寿命の評価を行い、その結果を表1に示す。

【0244】

(発光寿命)

23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5mA/cm<sup>2</sup>の一定電流で駆動したときに、輝度が発光開始直後の輝度(初期輝度)の半分に低下するのに要した時間を測定し、これを半減寿命時間( $\tau_{0.5}$ )として寿命の指標とした。なお測定には分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)を用いた。

【0245】

表2の発光寿命の測定結果は、有機EL素子1-1、1-2については有機EL素子1-2の測定値を100とした時の相対値で表し、有機EL素子1-3～1-5については有機EL素子1-5の測定値を100としたときの相対値で表し、有機EL素子1-6～1-8については、有機EL素子1-8の測定値を100としたときの相対値で表した。

【0246】

【表2】

有機EL素子	発光寿命 (相対値%)	備 考
1-1	1100	本発明
1-2	100	比較例
1-3	1500	本発明
1-4	2000	本発明
1-5	100	比較例
1-6	1000	本発明
1-7	900	本発明
1-8	100	比較例

【0247】

表2から、本発明の有機EL素子は、長寿命であることが分かった。

実施例2

## 《フルカラー表示装置の作製》

(青色発光有機EL素子)

実施例1で作製した有機EL素子1-4を用いた。

【0248】

(緑色発光有機EL素子)

実施例1で作製した有機EL素子1-1を用いた。

【0249】

(赤色発光有機EL素子)

実施例1で作製した有機EL素子1-4において、I-12の替えてIr-9を用いた以外は、有機EL素子1-4と同様の方法で作製した有機EL素子1-4Rを用いた。

【0250】

上記の赤色、緑色及び青色発光有機EL素子を、同一基板上に並置し、図1に記載の形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製し、図2には、作製した前記表示装置の表示部Aの模式図のみを示した。即ち、同一基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、並置した複数の画素3(発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等)とを有し、配線部の走査線5及び複数のデータ線6はそれぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細は図示せず)。前記複数の画素3は、それぞれの発光色に対応した有機EL素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。この様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示装置を作製した。

【0251】

該フルカラー表示装置を駆動することにより、長寿命であるフルカラー動画表示が得られることを確認することができた。

【0252】

### 実施例 3

有機EL素子1-6の非発光面をガラスケースで覆い、照明装置とした。照明装置は、発光輝度、発光効率の高く、長寿命である白色光を発する薄型の照明装置として使用することができた。図5は照明装置の概略図で、図6は照明装置の断面図である。

#### 【0253】

#### 【発明の効果】

本発明により、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置および表示装置を提供することができた。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

##### 【図2】

表示部の模式図である。

##### 【図3】

画素の模式図である。

##### 【図4】

パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図である。

##### 【図5】

照明装置の概略図である。

##### 【図6】

照明装置の断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線
- 7 電源ライン
- 10 有機EL素子

1 1 スイッチングトランジスタ

1 2 駆動トランジスタ

1 3 コンデンサ

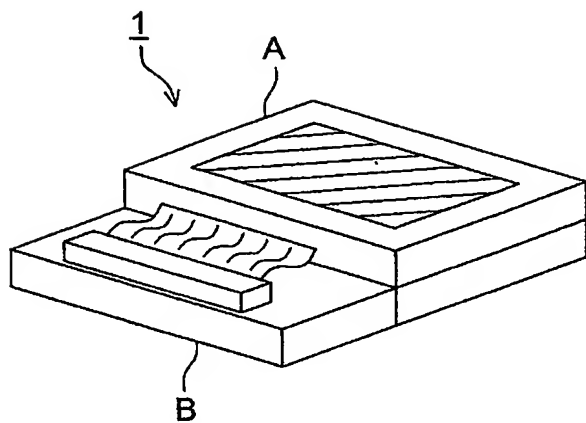
A 表示部

B 制御部

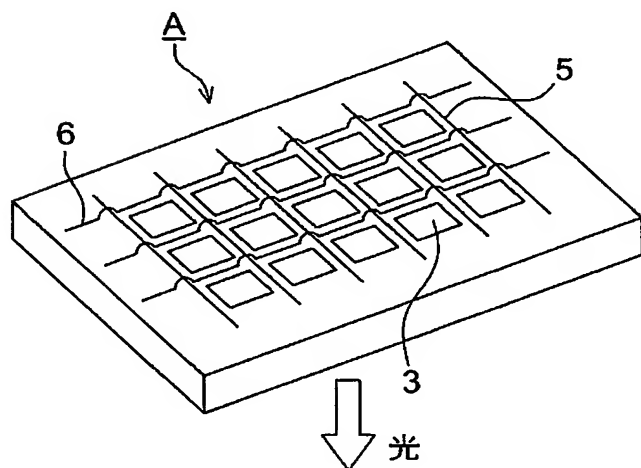
【書類名】

図面

【図 1】

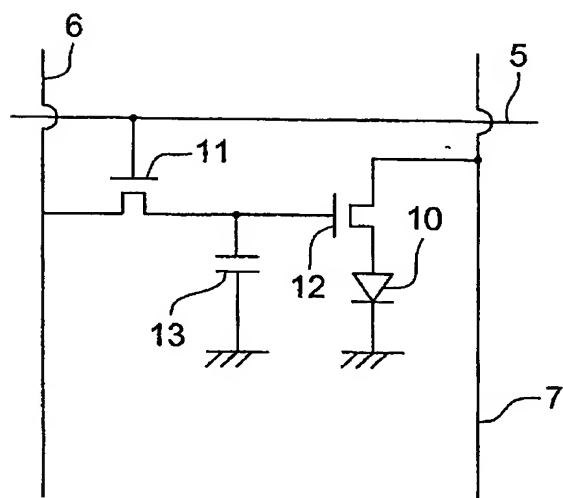


【図 2】

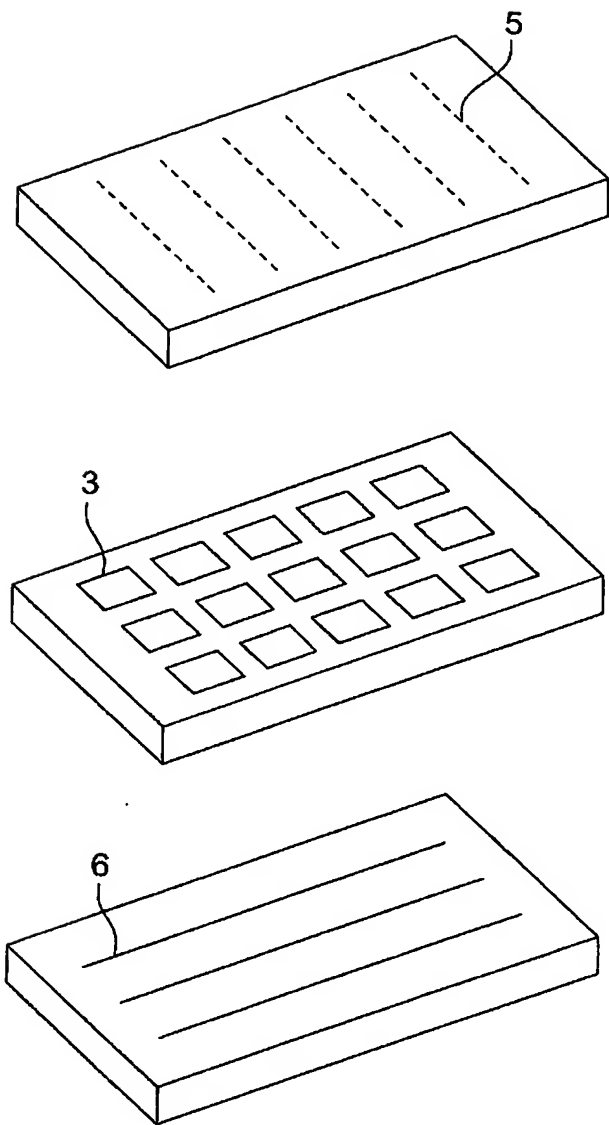




【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子、照明装置および表示装置を提供する。

【解決手段】 陰極と陽極との間にリン光性化合物を含有する発光層を少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層と前記陰極との間にあり、前記発光層に隣接して正孔阻止層 1 を有し、前記正孔阻止層 1 がリン光性化合物を含有し、該リン光性化合物の含有率が前記発光層のリン光性化合物の含有率の 0.1～50%であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 0 0 4 2 5
受付番号	5 0 3 0 1 2 1 5 0 4 4
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 5 年 7 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 1 5 年 7 月 2 3 日



特願 2003-200425

出願人履歴情報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2003年 8月21日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社